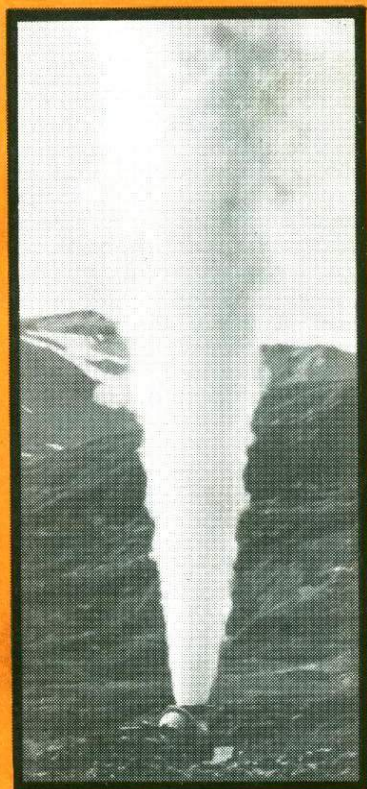


Ю. А. ТАРАН

ГЕОХИМИЯ геотермальных ГАЗОВ



• НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт вулканологии

Ю. А. ТАРАН

ГЕОХИМИЯ
геотермальных
ГАЗОВ

Ответственный редактор
кандидат геолого-минералогических наук
Е.А. ВАКИН



МОСКВА
"НАУКА"
1988



4932

Геохимия геотермальных газов / Ю.А. Таран. — М.: Наука, 1988. — 168 с. — ISBN 5-02-005963-3

В книге с позиций равновесной термодинамики обобщены авторские и литературные данные по газовому и изотопному составу флюидов из скважин высокотемпературных месторождений горячих вод и пара.

Приведен обширный справочный материал по растворимости газов, химическим равновесиям и равновесиям изотопного обмена газов в гидротермальных условиях, рассмотрены некоторые методические вопросы геохимии геотермальных флюидов.

Для геологов, геохимиков.

Табл. 27. Ил. 40. Библиогр. 204 назв.

Рецензенты:

Г.А. Карпов, Б.Г. Поляк

Научное издание

Таран Юрий Александрович

ГЕОХИМИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Утверждено к печати

Институтом вулканологии ДВО АН СССР

Редактор *Н.Л. Казюкова*. Художник *Ю.С. Шлеппер*

Художественный редактор *Н.Н. Власик*

Технический редактор *М.К. Серегина*. Корректор *Е.А. Мишина*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 37506

Подписано к печати 26.01.88. Т — 07312. Формат 60×90 1/16
Бумага книжно-журнальная. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 10,5. Усл.кр.-отг. 11,0. Уч.-изд.л. 12,4
Тираж 600 экз. Тип. зак. 2346. Цена 2р. 20к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

1904020000-035
Т 042 (02)-88 188-88-1

© Издательство "Наука", 1988

ISBN 5-02-005963-3

ВВЕДЕНИЕ

Месторождения горячей воды и пара эксплуатируются сейчас наравне с другими источниками энергетического сырья. Общая мощность геотермальных электростанций мира в 1985 г. составляла не менее 4,5 млн кВт и продолжает увеличиваться заметными темпами. В последнее десятилетие при разведке и оценке ресурсов геотермальной энергии широко и успешно применяются геохимические методы, которые наряду с традиционными методами гидрогеологии, геофизики и геотермии дают ключевую информацию о свойствах и запасах геотермального флюида. Это стало возможным благодаря интенсивному комплексному изучению ионно-солевого, изотопного и газового состава геотермальных флюидов, вскрытых скважинами в пределах многочисленных геотермальных районов, сосредоточенных главным образом в областях активной вулканической деятельности. Именно к областям современного вулканизма приурочено большинство высокотемпературных геотермальных систем с температурами продуктивных зон от 200 до 380°С. Все эти геотермальные системы, тепловое питание которых обеспечивается неглубоко залегающими магматическими телами, имеют много общих черт. Впечатляет однообразие газового состава высокотемпературных геотермальных систем: они относятся к так называемому углекисло-сероводородному типу по классификации В.В. Иванова [19]. CO_2 , H_2S , H_2 , N_2 , CH_4 и NH_3 – вот основные "макрокомпоненты" геотермальных газов, причем CO_2 , как правило, преобладает, а соотношения между другими компонентами и общее газосодержание флюида могут изменяться в определенных пределах. Эти изменения связаны с температурой, фазовым состоянием флюида и в меньшей степени с типом вмещающих пород.

Как известно, высокотемпературные геотермальные системы бывают двух основных типов: водно- и пародоминирующие. Для систем с преобладанием пара практически вся геохимическая информация о флюиде содержится в количестве и составе газовой фазы. Системы Лардерелло (Италия), Гейзеры (США), отчасти Мацукава (Япония) и Кава-Камоджанг (Индонезия) – типичные примеры пародоминирующих геотермальных систем, где скважинами вскрыты двухфазные продуктивные зоны, а на поверхность выводится насыщенный сухой или слабоперегретый пар. Верхний продуктивный горизонт Мутновской геотермальной системы на Камчатке также обладает рядом особенностей, присущих пародоминирующим резервуарам [61].

Оказывается, газовый состав геотермального флюида этих систем можно однозначно (по крайней мере, теоретически) связать с температурой и па-

росодержанием флюида в продуктивной толще — величинами, непосредственно характеризующими такие важные показатели, как теплосодержание флюида и его ресурсы. Эта связь устанавливается на основе гипотезы о химическом, фазовом и тепловом равновесии в недрах геотермальной системы, гипотезы, справедливость которой кажется тем вероятней, чем выше температура системы [57, 103, 126].

Расчет химических равновесий газовых компонентов в системе флюид—порода приводит к выражениям, которые можно рассматривать как газовые геотермометры. Сравнение показаний этих расчетных геотермометров с наблюдаемыми температурами позволяет сделать некоторые выводы о действительной близости к равновесию природных систем газ—вода—порода в конкретных температурных интервалах.

Поведение основных компонентов геотермального флюида, включая газовые, определяется набором зависящих от температуры равновесий минерал (ассоциация минералов)—флюид [86]. Почти для всех макрокомпонентов газов можно подобрать подходящие ассоциации минералов, контролирующие активность этих компонентов в геотермальном флюиде. На этом пути имеются, однако, определенные трудности, связанные с неопределенностью термодинамических свойств минералов переменного состава. Частичное преодоление этих трудностей, по-видимому, возможно с помощью эмпирического или полупэмпирического подхода в результате статистической обработки надежных полевых и экспериментальных данных. Если говорить о газовых компонентах, то такой подход аналогичен построению гидрохимических геотермометров — технике, хорошо зарекомендовавшей себя в гидрохимии геотермальных систем.

Методы равновесной термодинамики не дают никакой информации об источниках химических элементов, участвующих в гидротермальном процессе. Для ответов на подобные вопросы необходимо привлекать убедительные балансовые расчеты, в результате которых явным образом прослеживался бы путь того или иного элемента или соединения. Пока нет прямых доказательств заметного вклада в материальный баланс геотермальной системы непосредственного магматического или мантийного источника как в солевом, так и в газовом составе флюида. Открытие Крейгом метеорного происхождения воды подавляющего большинства геотермальных систем [101] и более или менее убедительные доказательства существования природных равновесий геотермальный флюид—порода [137] почти не оставляют сомнений в том, что геотермальные системы по ионно-солевому и газовому составам в основном материально сбалансированы, "замкнуты". Это относится и к таким подвижным компонентам, как хлор и бор. Исследования изотопного состава газовых компонентов, интенсивно развивающиеся в настоящее время, не опровергают, а скорее подтверждают материальную "замкнутость" геотермальных систем [142, 196]. Элементные и изотопные отношения благородных газов геотермальных флюидов также подтверждают эти представления, за исключением, быть может, гелия — его содержания и изотопного отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, высокое значение которого, по мнению многих исследователей, свидетельствует о некоторой его доле, поступающей из "ювенильного" источника [33, 168].

Все эти проблемы, которые интенсивно обсуждаются в литературе последних лет, найдут отражение в настоящей монографии. Основная задача

книги дать более или менее непротиворечивое описание поведения каждого из макрокомпонентов газов в природных геотермальных системах. В основу этого описания положена, как уже говорилось, гипотеза о химическом равновесии между геотермальным флюидом и породой. Термодинамические следствия гипотезы выражаются в виде набора химических равновесий, достаточно простых для "ручного" расчета, в результате которого можно получить однозначную зависимость: парциальное давление (летучесть) газа—температура. Иногда для построения такой однозначной зависимости будут использованы эмпирические температурные функции для активностей или отношений активностей некоторых компонентов природных геотермальных флюидов, полученные по большому числу данных для разбуренных геотермальных систем. Переход от парциальных давлений к абсолютным концентрациям газовых компонентов в растворе возможен лишь при знании фазового состояния флюида, т.е. знании того, что он из себя представляет: воду, пар или пароводяную смесь с определенным массовым паросодержанием. Поэтому в книге достаточно много места занимают некоторые специальные разделы физической химии многокомпонентной двухфазной системы газ—вода при P - T -условиях, характерных для природных геотермальных систем.

Основной фактический материал, представленный в книге, — данные автора по разбуренным геотермальным системам Камчатки, главным образом по Мутновскому геотермальному району, где с самого начала бурения (1979 г.) автором ведутся систематические работы. Кроме того, широко использованы литературные данные по разбуренным высокотемпературным системам мира по 1985 г. включительно.

ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

ТЕРМИНОЛОГИЯ

В советской и зарубежной литературе в настоящее время принятыми являются понятия: геотермальная энергия, геотермальный район, геотермальная система. Слово *геотермальный* в данном случае имеет ограниченный смысл и относится не к Земле в целом, а только к той части земной коры, тепловая энергия которой доступна человеку. Это первые несколько километров от поверхности, вообще говоря, пока не более трех, где за счет источника тепла, чаще всего магматической природы, образуется конвективная система циркулирующих в трещинном и поровом пространстве пород нагретых вод и пара, как правило, метеорного или океанического происхождения, образующих вместе со всем комплексом нагретых вмещающих пород *геотермальную систему*. Площадь земной поверхности, ограничивающая сверху геотермальную систему или несколько связанных какой-то общностью таких систем, называют *геотермальным районом*. Как правило, геотермальный район характеризуется особыми геолого-структурными, тектоническими и гидрогеологическими условиями.

Гидротермальная система — термин также широко используемый в том же самом смысле, в каком мы определили геотермальную систему. Однако термин *гидротермальный* часто относится вообще к некоторым системам вода—порода, в том числе и лабораторным, при повышенных температурах. В принципе можно считать, что термин *геотермальная система* является более общим по отношению к гидротермальной и литотермальной системам. Последнее название в данном случае относится к нагретому блоку сухих горных пород, который может служить основой для создания искусственной системы извлечения тепла из пород за счет теплообмена вод, закачанных в нагретые зоны со специально созданной трещиноватостью.

Под *гидротермальными условиями* в данном тексте мы понимаем водный раствор в контакте с породой при температурах до критической (374,15 °С для чистой воды) и общем давлении, близком к давлению насыщенного пара воды или выше.

Воду, пар или пароводяную смесь, циркулирующую в недрах геотермальной системы вместе со всеми растворенными и газовыми компонентами, будем называть *геотермальным флюидом*. Геотермальный флюид является ценным энергоемким полезным ископаемым, а в ряде случаев и сырьем для химической промышленности. *Геотермальное месторождение*, таким образом, можно определить в обычном смысле как такое при-

родное скопление геотермального флюида, которое экономически целесообразно использовать для нужд народного хозяйства. В советской литературе часто употребляют также термины "месторождение перегретых вод" или "месторождение парогидротерм".

Для обозначения естественных термопроявлений мы будем пользоваться следующими терминами: *паровая струя* — если речь идет о естественной разгрузке пара при температуре, близкой к 100 °С или несколько выше (перегрев в естественных условиях может достигать 60 °С [155]); *фумарола* — если разгрузка пара локализована в кратере или прикратерной зоне действующего вулкана, и температура выхода, как правило, существенно выше 100 °С (или температуры кипения воды на абсолютной высоте разгрузки); *кипящие и горячие источники* — для существенно водных высокотемпературных выходов с заметным расходом (и, как правило, с минерализацией воды не ниже 1 г/кг); *котлы* — для бессточных или малодобитных выходов, расход которых в значительной степени регулируется поверхностным испарением.

Определим также ряд терминов, относящихся к геотермальному флюиду и его компонентам. Определения этих терминов в настоящее время являются общепринятыми [29, 41].

Ювенильная вода (флюид) — продукт первичной, мантийной магмы, не контаминированной коровым веществом: ни одна капля ювенильной воды не была до этого в гидросфере. Этот термин имеет пока гипотетический смысл. *Магматическая вода (флюид, компонент)* — продукт магмы, но не обязательно ювенильной, поскольку реальные магмы при подъеме к поверхности всегда в той или иной степени смешиваются с коровым веществом и поэтому захватывают метеорные воды глубокой циркуляции или воды осадочных пород. Магматический флюид находится в химическом и изотопном равновесии с соответствующей магмой. *Метеорные воды* — воды, участвующие или участвовавшие в атмосферном цикле.

Иногда мы будем пользоваться термином *глубинная вода (флюид)*, всегда имея в виду при этом воду или пар основных "продуктивных" резервуаров геотермальной системы, отличая их таким образом от поверхностных или вадозных вод.

ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В областях с аномально высоким тепловым потоком — в несколько раз выше чем $(4\div 8) \cdot 10^{-6}$ Дж/(см²·с) — движение подземных вод интенсифицируется за счет тепловой конвекции в проницаемых участках земной коры. Восходящие потоки достигают земной поверхности, образуя в зависимости от температуры и геологических условий горячие и кипящие источники, паровые струи или парящие площадки. Благодаря изучению изотопного состава вод и элементных отношений благородных газов в них стало ясно, что воды, циркулирующие в геотермальных системах, являются метеорными, насыщенными первоначально воздухом [44, 101], они проникают в верхние части земной коры иногда до глубин более 5 км. Аналогично в зонах спрединга срединно-океанических хребтов образуются геотермальные системы, питание которых осуществляется океанической водой, а

на океанических островах и береговых участках развиваются системы смешанного состава, так называемые береговые термы [29].

Источником термальной энергии таких систем служит или постоянная современная магматическая активность района, сопровождающаяся внедрением магматических тел в верхние 10 км коры, или охлаждение больших плутонов более древнего возраста. Вклад других источников тепла в энергетику наземных геотермальных систем, например реакций минералообразования ($10-400$ кДж/кг), радиоактивного распада ($5,9 \cdot 10^{-4}$ кДж/(кг·с)) слишком мал [140].

Геологические данные указывают на то, что время существования геотермальной системы составляет 10^5-10^6 лет [41]. Тепловая отдача достаточно мощной геотермальной системы составляет величину в пределах 10^5 ккал/с, что эквивалентно теплу, выделяемому при затвердевании $0,1$ м³/с базальтового расплава, т.е. около $3 \cdot 10^5$ лет остывания 700 км³ ($9 \times 9 \times 9$ км³) базальтового плутона.

О наличии конвекции в недрах геотермальной системы можно судить по значению числа Рэлея [136]:

$$Re = K \beta g \Delta \theta H / (k \gamma), \quad (1.1)$$

где K — проницаемость системы; β — коэффициент термического расширения флюида (около 10^3 см³/град); g — ускорение свободного падения (10 см/с²); k — коэффициент термодиффузии насыщенной флюидом толщи ($3 \cdot 10^{-3}$ см²/с); γ — кинематическая вязкость флюида (10^{-3} см²/с); H — глубина системы ($\sim 10^5$ см); $\Delta \theta$ — вертикальный температурный перепад (около 500 °С).

Число Рэлея, таким образом, пропорционально проницаемости системы: $Re = K \cdot 3 \cdot 10^{17}$.

Для проницаемостей $K \sim 10^{-17}$ м² ($0,01$ мД) $Re \sim 1$ и преобладающим в системе будет кондуктивный теплоперенос. Однако при подстановке значений $10^{-14}-10^{-15}$ м², типичных для исследованных геотермальных систем, число Рэлея возрастает до величин порядка 10^3 , что существенно превышает критическое значение $1-40$, найденное для условий теплопереноса в пористых средах [140].

Анализ условий проницаемости в верхних частях земной коры показывает, что преобладают блоки с малой проницаемостью, порядка 10^{-18} м². Более высокие значения K геотермальных районов как раз и являются отражением особых геолого-тектонических условий, контролирующих расположение геотермальных систем: это зоны тектонической раздробленности, места пересечения разломов региональных направлений, вулканотектонические депрессии. Эффективная проницаемость таких зон достигает высоких значений в основном за счет трещиноватости, в результате чего течение подземных вод имеет трещинно-жильный характер. Для наглядности заметим, что значение K в интервале $10^{-14}-10^{-15}$ м² можно эффективно описать течением через трещину шириной $0,04$ мм, секущую каждый кубический метр непроницаемой породы.

Преобладание трещинно-жильного течения в недрах современных геотермальных систем было доказано экспериментально с помощью закачки вод с флуоресцентными и изотопными метками в скважины Вайракея [89]. Многие авторы показали различными гидрогеологическими метода-

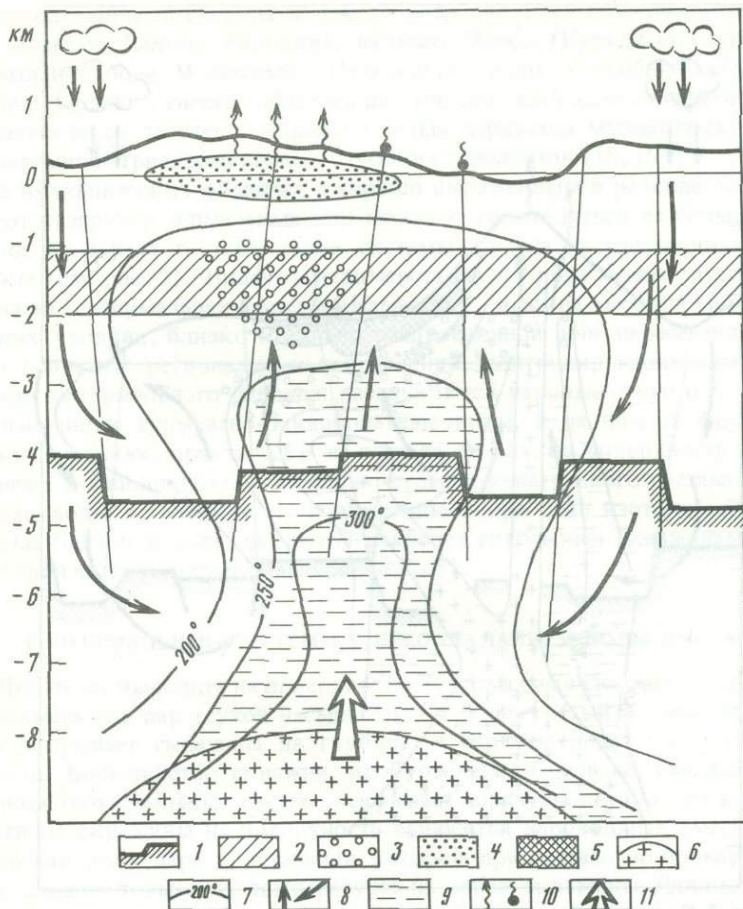


Рис. 1. Типичные особенности высокотемпературной геотермальной системы (по [140], с небольшими сокращениями)

1 — породы кристаллического фундамента и разрывные нарушения; 2 — слабопроницаемая толща сильно измененных пород; 3 — пар или двухфазный флюид; 4 — нагретые паром HCO_3^- - SO_4^{2-} воды; 5 — сульфатно-хлоридные воды (см. рис. 2); 6 — магматический очаг (интрузия); 7 — изотермы; 8 — восходящие и нисходящие потоки вод; 9 — хлоридно-натриевые воды (приблизительно ограниченные изотермой 250°); 10 — паровые струи и горячие источники; 11 — тепловое питание системы

ми для большого числа геотермальных систем существование такого рода вторичной проницаемости через системы трещин, контролирующих перенос флюида в "осевых" зонах геотермальных систем [146, 131].

Основные особенности типичной геотермальной системы, в том числе и температурное поле, которое устанавливается в конвектирующей системе с учетом питания и разгрузки, показаны на гипотетической схеме Хенли и Эллиса [140] (рис. 1). Такая крупномасштабная обобщенная схема во многом подтверждается различными расчетными и лабораторными моделями, каждая из которых требует определенных граничных условий и предположений о геометрии, источнике теплового питания и условиях

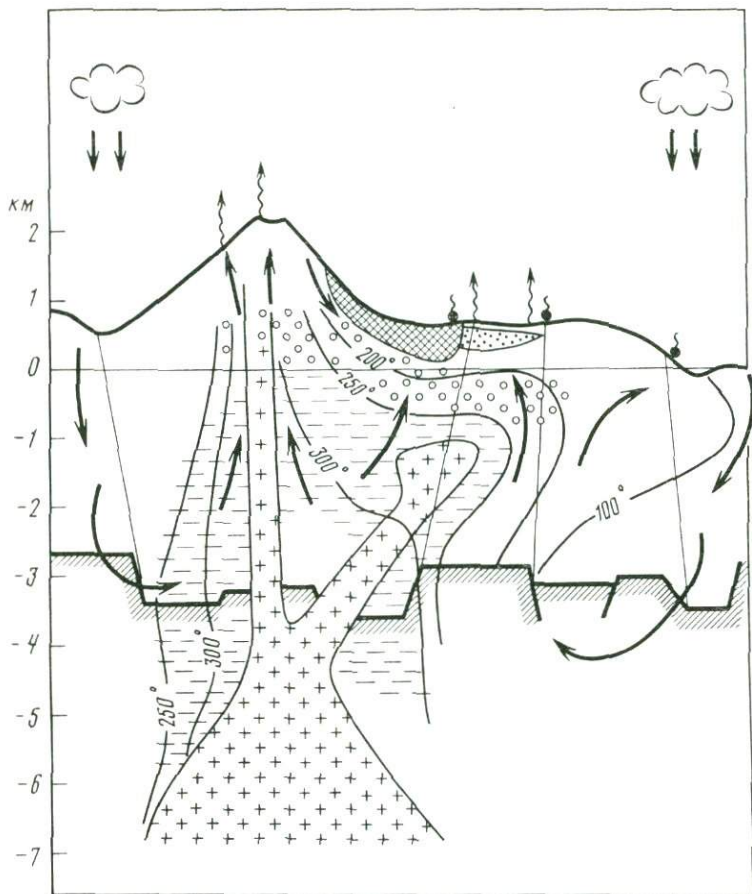


Рис. 2. Схема геотермальной системы, связанной с активным вулканом
Обозначения см. на рис. 1 (по [140])

теплообмену. Большинство моделей в основном подтверждают возможность существования в течение длительного времени (порядка 10^5 лет) достаточно большого объема пород коры — $20\text{--}100 \text{ км}^3$, нагретого до $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет конвективного охлаждения плутона. В некоторых случаях предполагается, что магматический очаг сохраняет постоянную температуру за счет собственной конвекции или непрерывного питания [26]. В других моделях скорость процесса остывания магматического очага лимитируется кондуктивным охлаждением [96]. В модели Листера [152], например, процессы контракции (сжатия) при остывании способствуют развитию трещин в теле плутона, которые, в свою очередь, значительно увеличивают площадь контакта для теплопереноса в системе очаг—конвектирующий флюид.

Многие геотермальные системы имеют непосредственную связь с вулканическими аппаратами, и это особенно характерно для вулканов островных дуг или континентальных окраин (рис. 2). Наиболее известными

и исследованными системами такого рода являются геотермальные системы вулкана Хаконе (Япония), вулкана Эбеко (Курильские о-ва), геотермальное поле Момотомбо (Никарагуа) и др. К особенностям таких систем можно отнести образование кислых хлоридно-сульфатных вод, образующихся за счет смешения кислых дериватов магматического пара с хлоридно-натриевыми водами глубоких горизонтов [18, 159].

В вулканических областях с хорошо выраженным в рельефе перепадом высот разгрузка термальных вод может осуществляться на большом удалении от центра геотермальной системы, иногда на расстояниях свыше 20 км (см. рис. 2). Типичным примером такого рода может служить Мутновская геотермальная система (Камчатка). Здесь на высоких гипсометрических уровнях, близко к сильно раздробленной зоне пересечения разломов основных региональных направлений, контролирующей восходящий поток геотермального флюида, разгружаются паровые струи и слабоминерализованные сульфатно-бикарбонатные воды, а на низких гипсометрических уровнях, практически на уровне океана, на поверхность выходят горячие и кипящие воды хлоридно-сульфатно-натриевого состава. Причем состав воды источников по содержанию хлора и по изотопному составу весьма близок к воде, вскрытой наиболее глубокими скважинами в центральной части геотермального района [63].

ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ВОДЫ ИЛИ ПАРА

Что будет выводить на поверхность геотермальная скважина — пароводяную смесь или пар (сухой насыщенный или перегретый) — зависит от того, что вскрывает скважина на глубине — горячую воду или двухфазный флюид. Большинство скважин, пробуренных в пределах высокотемпературных геотермальных систем, вскрывает горячую воду. За счет вскипания в стволе скважины на поверхность выносятся пароводяная смесь (ПВС), массовая доля пара и энтальпия которой при достаточно больших расходах зависят только от температуры на забое скважины. Для высокотемпературных систем характерно непостоянство в работе скважин. Часто со временем при больших расходах энтальпия ПВС повышается, причем иногда до величин, отвечающих энтальпии сухого насыщенного пара при устьевой температуре. Это означает, что уровень вскипания переместился из ствола скважины в продуктивную зону. Чаще всего в дальнейшем доля воды в таких скважинах вновь повышается и энтальпия уменьшается.

Скважины небольшого числа известных в настоящее время высокотемпературных систем, таких, как Лардерелло (Италия), Гейзеры (США), Мацукава (Япония), выносят на поверхность насыщенный или слабоперегретый пар, т.е. вскрывают продуктивные зоны с большим содержанием пара. Причем на начальных стадиях, как правило, эти скважины выводили влажный пар в течение более или менее длительного периода.

Фазовое состояние геотермального флюида в высокотемпературных зонах геотермальных систем определяется балансом между тепловым потоком, количеством воды и проницаемостью пород коллектора. Многие авторы пытались объяснить различие между паро- и воднодоминирующими системами [145, 183, 192]. Общепринятой в настоящее время является

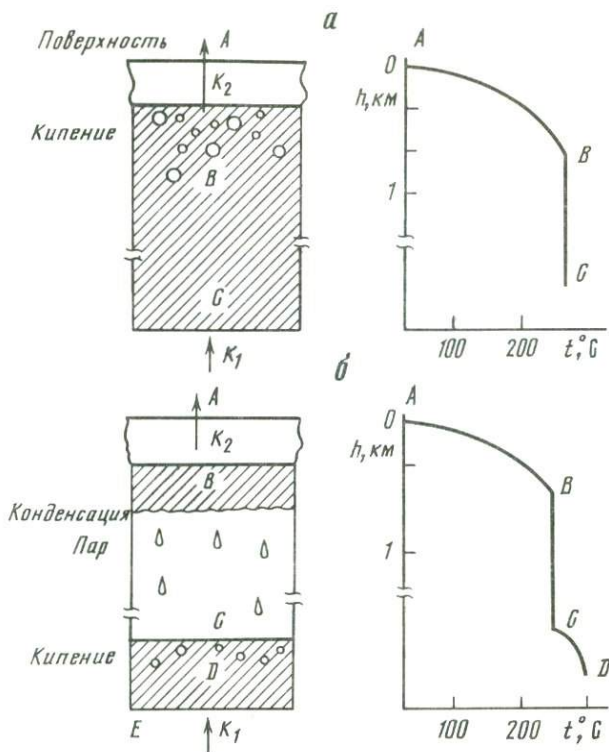


Рис. 3. Схематические сечения геотермальных систем с преобладанием воды (а) и преобладанием пара (б) с соответствующими графиками изменения температуры с глубиной (по [116])

гипотеза Трюселла—Уайта [192], на основе которой построено несколько конструктивных математических моделей. Следуя Эллису и Махону [116], рассмотрим основные положения этой гипотезы.

На рис. 3, а представлена схема геотермальной системы, в которой уровень жидкой воды достигает поверхности. Высокотемпературная вода, поднимаясь со значительных глубин (несколько километров) по зоне с проницаемостью K_1 , достигает слабопроницаемой зоны K_2 и по трещинам выходит на поверхность, образуя горячие или кипящие источники. От точки А поверхности до точки В резервуара давление увеличивается от 1 атм до минимальной величины, соответствующей давлению насыщенного пара при данной температуре воды и данной высоте водно-парового столба. В зоне А—В (если пренебречь давлением газа) температура и давление определяются так называемой кривой зависимости точки кипения от глубины (boiling point-depth curve, BPD-кривая). В точке В температура может быть выше 350 °C в зависимости от условий каждой конкретной геотермальной системы.

Скважины, вскрывающие такой резервуар, в идеальном случае выводят на поверхность воду и пар в соотношении, зависящем только от температуры воды на глубине. Высокое содержание газа в геотермальном флюиде

может заметно изменить температуру и давление. Например, парциальное давление CO_2 , растворенного в воде в концентрации 1 мас. % при температуре 250–260 °С, составляет около 2 МПа, что даст значительный вклад в общее давление в резервуаре. Основным эффектом высокого содержания CO_2 в системе будет уменьшение температуры ниже нормальной температуры кипения на соответствующей глубине [156]. Сброс давления за счет естественной разгрузки или эксплуатации системы с высоким содержанием газа (преимущественно CO_2) приводит к обязательному формированию в верхних частях системы двухфазной зоны вода–пар–газ, что часто проявляется на поверхности в виде сухих газовых струй. На Камчатке примером такого рода служит, по-видимому, известная Долина Смерти в районе Узон-Гейзерной геотермальной системы. Обширные площади газовых эмиссий распространены в геотермальном районе Бродлејдс (Новая Зеландия), Солтон-Си (США) и др.

На рис. 3, б схематизирована система, продуцирующая пар. Здесь K_2 больше K_1 , т.е. пародоминирующий резервуар характеризуется значительно меньшей проницаемостью, что может быть связано с интенсивным минералообразованием в течение времени существования геотермальной системы, вначале воднодоминирующей. Ограниченное водное питание снизу и интенсивный расход должны вызывать парообразование и падение уровня воды, что в конечном счете приведет к образованию достаточно большого пародоминирующего резервуара и низкому положению уровня вскипания. Поровое пространство пород может оставаться заполненным определенным количеством жидкого первоначального раствора или конденсата, образующегося за счет охлаждения пара в верхней части разреза. По оценкам работы [170], доля воды в поровом пространстве блоков породы может быть очень близкой к 100%. Пар же будет заполнять макропустоты и трещины.

Конденсация высокотемпературного пара на более холодных верхних уровнях, смешение конденсата с поверхностными водами должны приводить к образованию кислых растворов, интенсивно участвующих в изменении пород и образовании глинистых минералов. Верхняя зона становится таким образом водоупором, под которым располагается конденсатная или пароконденсатная "шапка", а ниже уже собственно пародоминирующий резервуар. Вся эта система может находиться в стационарном состоянии в условиях естественной разгрузки.

Температура конденсатной зоны будет контролироваться кривой кипения (линия А–В). Температура зоны В–С должна быть почти постоянной, по крайней мере в центральной части парового резервуара. В зоне жидкой воды температура должна идти по кривой кипения (линия С–D) до максимальной температуры, которая может достигаться на значительной глубине.

Бурением на "классических" паровых системах Лардерелло и Гейзеры не достигнут уровень жидкой воды, и нижняя часть температурной кривой (см. рис. 3, б) для этих систем пока является гипотетической, не имеющей подтверждения непосредственными измерениями.

Если пренебречь давлением газа, то температура в невозмущенной паровой зоне высокотемпературных геотермальных систем будет соответствовать температуре максимальной энтальпии насыщенного водяного пара,

т.е. 236°C при давлении 31 бар. Расширяясь при постоянной энтальпии, насыщенный пар более высокой температуры частично конденсируется, пока не достигнутся условия 236°C и 31 бар. Расширяясь при постоянной энтальпии и температурах ниже 236°C , пар становится перегретым. Таким образом, геотермальный флюид, имеющий температуру выше 236°C , поднимаясь из глубины в условиях примерного постоянства энтальпии и градиента давления образует две фазы, движущиеся в противотоке: пар — вверх, конденсируясь и достигая максимальной энтальпии, а вода и конденсат пара — по возможности вниз.

Именно такие температуры в интервале $230\text{--}240^{\circ}\text{C}$ измерены в паровых геотермальных резервуарах Лардерелло, Гейзеров и Мацукава. Следует однако заметить, что в некоторых частях этих систем измерены и более высокие температуры [116].

При большом содержании газа, как уже отмечалось, значения температуры должны быть меньше. Высокое давление газа требует меньших давлений насыщения при данной температуре. Например, при 50%-ном по массе содержании CO_2 температура устойчивой парогазовой фазы будет достигать только 200°C [156].

В результате разбуривания пародоминирующего резервуара возникает, как правило, сложная ситуация. За счет увеличения расхода по сравнению с естественным, имевшим место до бурения, значительно снижается пластовое давление. Поэтому должна интенсивно вскипать вода, заполняющая поровое пространство пород вблизи забойной зоны скважин. Часть тепла, необходимого на испарение этой воды, извлекается из нагретых пород, часть получается за счет конденсации пара. Если пористость пород велика и они содержат значительное количество жидкой воды, скважина будет продуцировать влажный пар, по крайней мере первое время. Однако если пористость и содержание воды невелики, пар за счет экстракции тепла из пород и значительного снижения давления может стать слегка перегретым. Именно такой механизм реализуется в скважинах Лардерелло и Гейзеров [192].

Для данных значений температуры пород и устьевого давления в скважине существует максимальная величина эффективной пористости пород, ниже которой скважина будет продуцировать сухой пар. Так, при значениях температуры 250°C и давления на устье 5 атм максимальная величина пористости при условии теплового равновесия системы должна составлять $8\text{--}10\%$ [192].

Пародоминирующие зоны могут устанавливаться вблизи забойных зон скважин, вскрывших первоначально полностью водный высокотемпературный горизонт. Большие расходы скважин вызывают значительный сброс давления, и в пределах группы (куста) скважин зона кипения может переместиться в окружающие породы. В ряде случаев, отмеченных на геотермальных системах Вайракей, Бродлендс (Новая Зеландия) и Серро-Прието (Мексика), часть скважин в течение какого-то времени начинает продуцировать чистый пар или очень высокоэнтальпийную пароводяную смесь. Однако, как правило, это бывает временным явлением: значения энтальпии скважинных флюидов возвращаются к первоначальным или более низким [116, 111].

Большие размеры пародоминирующих резервуаров Лардерелло и Гейзе-

ров являются скорее исключением, чем правилом. Как уже указывалось, в пределах этих систем глубоким (до 3 км) бурением не достигнута предполагаемая на большой глубине зона "рассола", нагретого выше 350 °С. Правда, в [197] отмечалось, что глубокой (2300 м) скважиной в пределах Гейзеров вскрыта жидкая вода, но авторы работы полагают, что это локальная зона конденсата пара, а не верхняя граница водного, "материнского" резервуара. В настоящее время разбурен ряд геотермальных систем с отчетливо выраженной двухъярусной структурой, для которых схема рис. 3, б соответствует наблюдениям. Это Кошелевская и Мутновская системы на Камчатке, Лос-Азуфрес в Мексике [164], Олкейрия в Кении [160] и некоторые другие.

О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДОВ

Проблема генезиса растворенных компонентов природных термальных вод долгое время оставалась предметом острых и противоречивых дискуссий. Состав вод и пара высокотемпературных термопроявлений в вулканических областях обсуждался в работах В.В.Иванова, С.И.Набоко, Уайта, Эллиса и др. [20, 35, 73, 78]. Современный обзор проблемы содержится в работах [29, 41, 116, 140]. Большинство ранних дискуссий основывалось скорее на интуитивной интерпретации полевых наблюдений, чем на теоретических или экспериментальных данных. Присутствие хлора, лития, рубидия, цезия, бора, фтора, мышьяка, уголекислоты, сероводорода в высокотемпературных водах обычно связывалось с определенной долей магматического флюида, непосредственно питающего геотермальную систему [2, 72, 73]. Действительно, в магматических газах часто отмечаются заметные концентрации некоторых из этих элементов и соединений. Однако данные по изотопии, экспериментальные исследования взаимодействия вода—порода при высоких температурах, эксперименты по закачке воды в сухие нагретые породы, физико-химическое моделирование, основанное на более или менее точных термохимических данных, — все это с достаточной убедительностью подтверждает, что концентрации основных элементов геотермального флюида контролируются взаимодействиями вода—нагретая порода. Причем как характер гидротермальных изменений породы, так и отношения активностей растворенных макрокомпонентов, а для кремнезема и некоторых газов — абсолютные активности, слабо зависят от типа породы, а определяются для большинства высокотемпературных систем главным образом температурой. Суммируя данные многих авторов по гидротермальному минералообразованию, можно показать, как это сделал Броун [95], что в интервале температур 250–280 °С и для базальтов Исландии, и для песчаников Империзл-Вэлли (США), риолитов Новой Зеландии, андезитов Индонезии, широкого комплекса пород Камчатки характерной ассоциацией вторичных минералов является кварц-альбит-калиевый полевой шпат-хлорит-эпидот-гидрослюда-цеолиты-кальцит-пирит. В раздробленных трещиноватых зонах хорошо прослеживается вертикальная температурная зональность гидротермальных изменений, причем измерения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ минералов из ядер геотермальных скважин позволяют оценить температурный профиль "невозмущенной" бурением геотермальной системы [98, 92, 93].

Хотя термодинамический подход не может дать ответа на вопрос об источниках многих растворенных компонентов, сам факт интенсивного вторичного минералообразования говорит о растворении в воде и перераспределении между водой и породой основных породообразующих элементов. Эксперименты по высокотемпературному взаимодействию вода–порода для пород различного состава в достаточно широком интервале отношений вода/порода, температур, давлений и времен опыта позволили получить составы вод, близкие к ожидаемым для данного типа пород и *P–T*-условий [27, 114, 115]. Эксперименты с солевыми растворами различной концентрации или морской водой показали, что действительно тяжелые металлы: железо, марганец, свинец, цинк, медь и др. — быстро переходят из пород в раствор. Их концентрации оказываются пропорциональными общей минерализации раствора. В обзоре Томпсона [203] показано, что в опытах по взаимодействию морской воды с породами при 209–300 °С получаются растворы, очень близкие по составу к водам подводных гидротерм зон спрединга или к термальным водам Рейкьянесс; питание этой высокотемпературной системы осуществляется морскими водами.

Несмотря на столь убедительные аргументы в пользу привноса в геотермальный флюид основных породообразующих элементов из вмещающих пород геотермальной системы, полной ясности в этом вопросе еще нет. Дискуссия в настоящее время ведется о величине доли непосредственной магматической компоненты в вещественном питании геотермальных систем, о природе отдельных подвижных компонентов, главным образом хлора, серы, углерода, водорода, гелия и др. Баланс редких щелочей попытался оценить в недавней работе Гогель [133]. По его оценкам, без привлечения дополнительных источников щелочей время жизни системы при постоянном естественном расходе оказывается в пределах $(1-6) \cdot 10^6$ лет.

Махон и Макдоуэлл [155] предложили альтернативную модель геотермальной системы, которую можно считать развитием идей Аверьева [1]. В основе модели лежат рассуждения о том, что надкритический магматический флюид, отделяясь от магматического очага и адиабатически расширяясь при движении к поверхности, разделяется на высокотемпературный рассол с высоким содержанием хлора и слабоминерализованную воду. Этот рассол, циркулируя в основании геотермальной системы, обеспечивает теплообмен с очагом, а за счет разбавления метеорными водами в верхних частях разреза и взаимодействия с породой должны получаться наблюдаемые гидротермальные растворы.

Вообще, идея участия магматического очага не только в тепловом, но и в вещественном питании геотермальной системы подвижными компонентами продолжает существовать, а некоторые отдельные события дают развитию этой идеи дополнительный импульс. Непосредственное внедрение базальтовой магмы на глубину 2–3 км от поверхности в недра исландской геотермальной системы Крабла–Намафьядль вызвало временное превышение буферной (химической) емкости системы за счет поступления летучих при дегазации расплава и привело к резкому изменению pH (от 9 до 1,8), газового и ионно-солевого состава геотермального флюида [82, 186]. Этот эпизод, а также анализ содержания в геотермальных флюидах систем различной геологической обстановки, хлора и бора — элементов, поведение которых не контролируется буферными минеральными ассоциациями,

4932

позволили Сигвалдсону [184] предположить, что содержание хлора в геотермальном флюиде при отсутствии явного морского питания системы определяется химическим составом магматического флюида в соответствующем регионе. Иными словами, широкий спектр содержания хлора в высокотемпературных флюидах геотермальных систем земного шара связывается в работе [184] с химической гетерогенностью мантии.

Еще одной крайней точкой зрения на участие очага в вещественном питании геотермальных систем являются представления Сержникова [50], который считает широко распространенные в пределах геотермальных районов сульфатно-хлоридные и сульфатно-бикарбонатные воды как имеющие непосредственно магматогенную природу.

Как правило, подобные построения носят характер умозрительных гипотез и нуждаются в серьезном обосновании. Изучение стабильных изотопов С, Н, О, S в компонентах флюидов и во вмещающих породах, элементных и изотопных отношений благородных газов, распределения редких щелочей в основных мономинеральных фазах измененных пород, успешное применение гидрохимических геотермометров, балансовые расчеты с учетом тепловых, геологических и гидрогеологических особенностей геотермальных систем — все это ставит под сомнение сколько-нибудь заметное участие магматического очага в постоянном вещественном питании высокотемпературных геотермальных систем районов современного вулканизма. Оценка величины доли такого питания, на наш взгляд, представляет пока академический интерес, а строгое установление величины этой доли для каждой конкретной геотермальной системы — отдельная и весьма непростая задача.

В заключение этого раздела кратко остановимся на современных представлениях о природе основных компонентов геотермальных газов.

Общее содержание газа в паровой фазе геотермальных скважин изменяется от 0,01% до десятков процентов по массе. Основные компоненты геотермальных газов высокотемпературных систем следующие: CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , N_2 , NH_3 . В следовых количествах присутствуют более тяжелые, чем метан, углеводороды, а также благородные газы — He, Ne, Kr, Xe. Обязательно присутствие радона — от 10^{-10} до 10^{-7} Ки/кг H_2O . В водных системах газы на глубине чаще всего растворены в воде, т.е. их парциальные давления ниже давления насыщенного пара. В зонах вскипания флюида газы переходят в паровую фазу по законам растворимости.

Углекислый газ в геотермальных системах появляется главным образом за счет декарбонатизации, окисления органического материала, может быть привнесен в систему метеорными водами или вынесен из пород коллектора. Возможен и непосредственный магматический источник CO_2 . Варгания [8] подробно обсуждает возможности термометаморфизма при внедрении магматических тел в верхние участки коры как источника поступающей на поверхность углекислоты.

Сероводород, согласно Гиггенбаху [124], имеет двойственную природу. В основном источником его являются сульфиды вмещающих пород. Достаточно много серы в виде H_2S и SO_2 , может поступать из очага и образовывать растворенную пару $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$. Иногда H_2S может быть почти целиком продуктом восстановления осадочной элементарной серы. Виноградов [10] считает, что большая часть окисленных и восстановленных форм серы в геотермальных флюидах имеет осадочное (морское) происхождение. В общем

основная часть серы должна связываться породой в форме сульфидных минералов.

Водород имеет высокую реакционную способность, и сомнительно, чтобы он, несмотря на свою высокую диффузионную подвижность, мог поступать в геотермальный флюид непосредственно из магматического очага. По-видимому, основным его источником является реакция термической диссоциации воды. Склонность связать высокие концентрации водорода в газах геотермальных систем с близостью магматического (мантийного) источника вполне объясним [7], но анализ химических и изотопных данных по геотермальным системам различных регионов показывает почти однозначную связь между содержанием свободного водорода, его изотопным составом и температурой системы, за исключением, быть может, "водородных" флюидов исландских геотермальных систем [29, 84].

Азот, так же как и **благородные газы**, за исключением части гелия, имеет в основном атмосферный источник. Эти газы попадают в систему с метеорными водами. Частично азот вполне может иметь и магматическую природу. Вероятно поступление небольшой части азота при деструкции захороненного органического вещества. Пока не существует никаких критериев, по которым хотя бы из общих соображений можно было бы определить дополнительный источник азота, кроме атмосферного и органического.

Метан и его гомологи, по-видимому, имеют главным образом органическое происхождение, образуясь за счет термического разложения органического вещества. При температурах выше 250–300 °C не исключено образование метана из CO₂ по механизму реакции Фишера–Тропша. Метан может иметь и магматическую природу, но поступать в систему не непосредственно из очага, а из включений магматических вмещающих пород [12].

Аммиак, вероятно, высвобождается из вмещающих пород, главным образом из органических остатков. Устойчивость NH₃ при высоких давлениях и температурах в восстановительной обстановке не исключает и дополнительного его поступления из магматического очага.

Гелий во флюидах высокотемпературных геотермальных систем значительно облегчен по сравнению со средним "коровым" гелием или гелием атмосферы. Это дало основание многим исследователям считать, что высокие отношения ³He/⁴He указывают на приток (диффузионный или конвективный) ³He из мантии или из базальтовой магмы. Однако не исключено, что гелий с высоким отношением ³He/⁴He может поступать в геотермальный флюид преимущественно из вмещающих вулканических пород.

Радон благодаря своему короткому периоду полураспада (3,83 сут), безусловно, поступает в геотермальный флюид из вмещающих пород. Его содержание в геотермальных газах определяется концентрацией в породах радия и проницаемостью пород. В меньшей степени оно связано с температурой, но сильно зависит от фазового состояния флюида.

Это самые предварительные и весьма упрощенные суждения об источниках газовых компонентов. В гл. 6 и 7 на основе изложенного материала о распространенности, свойствах и изотопных отношениях каждого из газовых компонентов проведено более детальное обсуждение этого вопроса.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В ГЕОТЕРМАЛЬНОМ РЕЗЕРВУАРЕ

РАВНОВЕСИЕ ВОДА–ПАР

Основные термодинамические данные для воды и насыщенного пара в зависимости от температуры представлены в табл. 1. Это энтальпия, плотность и давление насыщенного пара. Выбранные здесь единицы измерения будут использоваться в тексте и далее. Более наглядно термодинамическая характеристика системы чистая вода–пар представлена на диаграмме давление–энтальпия (рис. 4), где температура и плотность воды и пара показаны как функции давления и энтальпии системы.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность воды, кг/м ³	Плотность пара, кг/м ³	Давление пара, МПа	Удельная энталь- пия воды, кДж/кг	Удельная энталь- пия пара, кДж/кг	Летучесть водяного пара [25], мПа
0	999,8	0,00485	0,0006	0,00	2501,3	0,0006
25	997,1	0,02306	0,0032	104,89	2547,2	—
50	988,0	0,08311	0,0123	209,33	2592,1	0,0123
75	974,8	0,2421	0,0386	313,93	2635,3	—
100	958,3	0,5978	0,1013	419,04	2676,1	0,0999
125	939,0	1,298	0,2321	524,99	2713,5	—
150	917,0	2,546	0,4758	632,20	2746,5	0,4573
175	892,3	4,612	0,8920	741,17	2773,6	—
200	864,7	7,852	1,5573	852,45	2793,2	1,428
225	833,9	12,74	2,5476	966,73	2803,3	—
250	799,2	19,95	3,9728	1085,4	2801,5	2,414
275	759,4	30,50	5,9415	1210,1	2785,0	—
300	712,5	46,15	8,5805	1344,0	2749,0	6,777
325	654,3	70,41	12,039	1420,8	2751,4	—
350	574,6	113,47	16,513	1670,6	2563,9	11,55
374,15	322,6	322,6	22,129	2099,3	2099,3	—

Рассмотрим с помощью этой диаграммы свойства двухфазного флюида, а также некоторые возможные фазовые траектории геотермального флюида при подъеме к поверхности. Для водных систем при изоэнтальпийном (адиабатическом) расширении воды, т.е. при уменьшении давления, скажем, от точки А с температурой 300 °С до температуры 100 °С, как следует из диаграммы, образуется пароводяная смесь, содержащая примерно 40 мас. % пара и 60% воды, с энтальпией смеси чуть меньше 1500 кДж/кг. Массовая доля пара в этом случае определяется соотношением пропорциональности

$$Y = \frac{H_B(300) - H_B(100)}{H_{\Pi}(100) - H_B(100)} = \frac{321 - 100}{639 - 100} = \frac{221}{539} \sim 0,4. \quad (2.1)$$

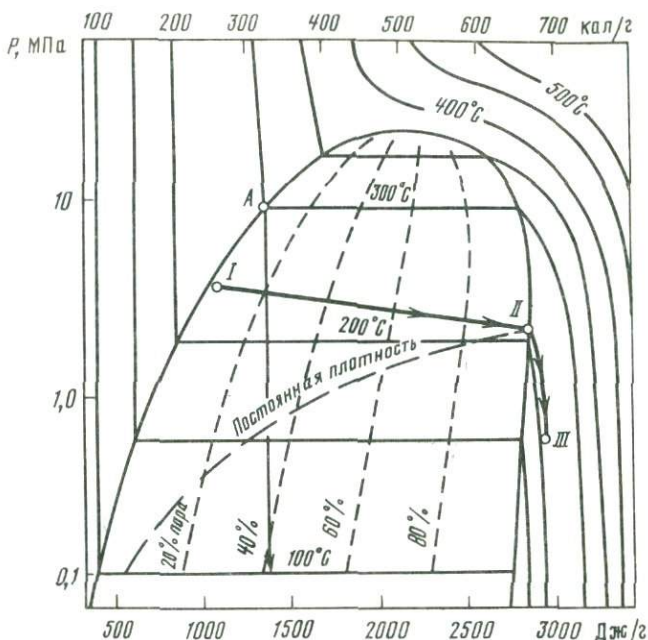


Рис. 4. Диаграмма давление—энтальпия для чистой воды и пара (по [192])

I—II—III — типичная фазовая траектория геотермального флюида в пародоминирующем резервуаре с последующим перегревом в стволе скважины

Такое разделение осуществляется в стволе геотермальной скважины, вскрывшей водный резервуар. Если не учитывать потерь тепла в скважине, которые при малых расходах, менее 10 т/ч, будут в основном кондуктивными, а при больших, более 150 т/ч, связаны с переходом тепла в кинетическую энергию флюида, то энтальпия пароводяной смеси на устье скважины дает примерную оценку температуры геотермального резервуара (в ккал/кг).

Важной характеристикой геотермальной системы является так называемый уровень вскипания, который определяется балансом гидростатического давления водяного столба и давлением насыщенного водяного пара. Зависимость температуры кипения от глубины для воды и растворов NaCl различной концентрации показана на рис. 5. Кривая для чистой воды (уже упоминавшаяся *BPD*-кривая) используется в практических приложениях для характеристики геотермальных резервуаров. Для водных резервуаров измеренные в скважинах температуры до определенных глубин должны лежать близко к *BPD*-кривой. Двухфазные или пародоминирующие резервуары характеризуются примерным постоянством температуры (230–240 °С) по разрезу, поэтому наблюдаемые зависимости температура—глубина имеют более сложную, ступенчатую форму, подобно кривой на рис. 3, б.

В критической точке воды $t_k = 374,15$ °С, $P_k = 221,29$ бар и удельный критический объем $\bar{V}_k = 3,1$ м³/кг. В водных геотермальных системах критическая температура достигается, как правило, при давлениях гораздо

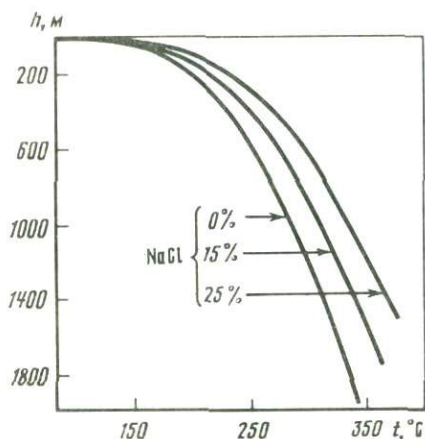


Рис. 5. Зависимость температуры кипения от глубины для растворов NaCl различной концентрации [135]

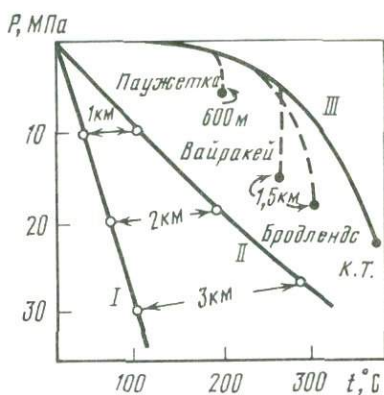


Рис. 6. Кривые давление–температура (по [116], с дополнениями)

I, II – геотермальные градиенты: *I* – 30 град/км, *II* – 90 град/км; *III* – реально измеренные для некоторых геотермальных систем. К.Т. – критическая точка воды

более высоких, чем давление в критической точке, поэтому свойства флюида с глубиной должны меняться непрерывно, без особенностей, связанных с критическими явлениями. Другими словами, реальные зависимости давления и температуры от глубины в геотермальных системах начинают резко отклоняться от *BPD*-кривой ниже уровня вскипания. На рис. 6 построена зависимость давления от температуры для водного столба при двух разных геотермических градиентах, а также температурная зависимость давления насыщенного пара. Для сравнения на этом же рисунке приведены измеренные кривые пластового давления для некоторых геотермальных систем. В реальных системах ниже уровня вскипания температура, несколько повышаясь вначале, остается практически постоянной и давление оказывается пропорциональным высоте водного столба.

В пародоминирующих резервуарах возникает более сложная ситуация. Поскольку вода заключена в малых порах породы, тепло будет переходить из породы или до тех пор, пока при данном давлении не будут достигнуты условия насыщения или пока не исчерпается вся вода из порового пространства. В зависимости от температуры, отношения вода/порода и градиента давления в результате этого процесса будут образовываться пароводяная смесь, насыщенный или перегретый пар. Типичная фазовая траектория, соответствующая такому процессу, показана на рис. 4. Эта траектория объясняет перегрев пара и наблюдаемые температуры на забое и на устье скважин интенсивно эксплуатируемых пародоминирующих систем Лардерелло и Гейзеры. К этому можно добавить, что общее количество тепла в системе пар–жидкость–твердая порода в реальных случаях заключено главным образом в твердой породе. Для реального геотермального коллектора с пористостью 10% баланс тепла представлен в табл. 2.

Влияние растворенных солей проявляется в основном как увеличение температуры, при которой жидкость и пар сосуществуют. Однако заметные

Таблица 2

Вклад пара, воды и породы в общее теплосодержание
всей системы объемом 1 см³ и с пористостью породы 10% [192]

Объемная доля пара в коллекто- ре	Теплосодержание, Дж			Тепло породы
	Пар	Вода	Порода (песча- ник при 240 °С)	Тепло флюида
0,0	0,0	84,6	541,8	6,4
0,2	0,92	67,5	541,8	7,9
0,4	1,89	50,7	541,8	10,3
0,6	2,81	33,9	541,8	14,7
0,8	3,77	16,8	541,8	26,4
1,0	4,69	0,0	541,8	115,4

изменения температуры обнаруживаются только при значительных концентрациях растворенных солей. Так, температура насыщенного водяного пара максимальной энтальпии становится равной 248 °С при испарении 10%-ного раствора NaCl и 282 °С при испарении 30%-ного раствора NaCl. Если увеличение растворимости NaCl при повышении температуры незначительно, то рассолы KCl или CaCl₂ могут иметь концентрации, при которых они остаются в жидком состоянии вплоть до магматических температур.

Влияние CO₂, H₂S и других газов, растворенных в воде, также значительно, но эффект противоположен солевому: температура сосуществования жидкого раствора и пара при данном давлении уменьшается с ростом концентрации газа.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДЕ

Присутствие газов заметно влияет на термодинамические свойства двух-фазного геотермального флюида, и для некоторых геотермальных систем с высоким содержанием газов это необходимо принимать во внимание. Важным, однако, является не столько изменение термодинамических свойств самого флюида, сколько более или менее точное знание парциальных давлений отдельных газовых компонентов в недрах геотермальной системы, поскольку эти величины в большей степени определяют физико-химические условия минералообразования, а тем самым и общий материальный баланс растворенных компонентов флюида. Кроме того, концентрации газовых компонентов в паре – основном коммерческом продукте геотермального месторождения – в значительной степени влияют на его экономические характеристики.

Растворимость газов в воде обычно выражается в форме закона Генри:

$$f = Khx, \quad (2.2)$$

где f – летучесть газа; x – мольная доля газа в растворе. Коэффициентом пропорциональности между летучестью и концентрацией является зависящий от температуры коэффициент Генри Kh . Уравнение (2.2) – первое и для наших целей вполне достаточное приближение при количественном

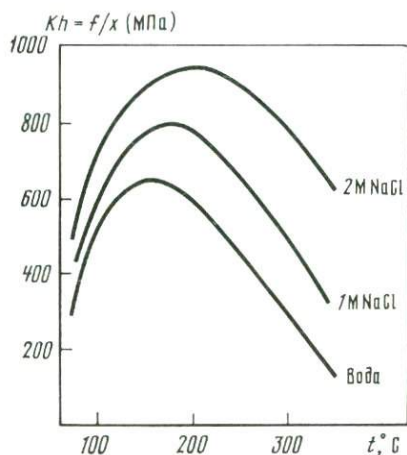


Рис. 7. Зависимость константы Генри для CO_2 от температуры в чистой воде и в водных растворах NaCl (по [32])

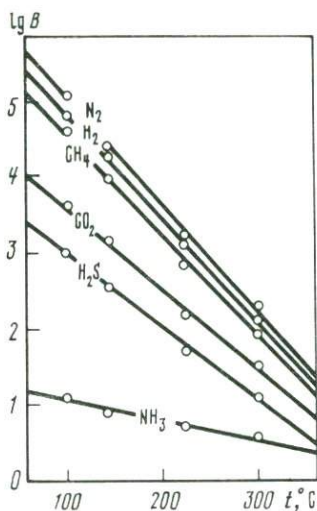


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения некоторых газов между водой и паром от температуры (по [126])

описании растворимости газов в воде – справедливо, например, для системы $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ при давлениях газа не выше 10 атм [32]. В этом случае летучести можно заменить на парциальные давления (упругости) и пользоваться законом Генри для большинства геохимических приложений к геотермальным системам, давление газов в недрах которых редко превышает 10 атм.

Часто удобно выражать растворимость газов в воде в виде коэффициента распределения газа между паровой и жидкой фазами. Определим коэффициент распределения в массовой форме:

$$B = \frac{\text{мольная доля в паре}}{\text{мольная доля в воде}} = \left(\frac{n_{\Gamma}^{\text{п}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} + n_{\Gamma}^{\text{п}}} \right) \left/ \left(\frac{n_{\Gamma}^{\text{ж}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} + n_{\Gamma}^{\text{ж}}} \right) \right. = \quad (2.3)$$

$$= x_{\text{п}}/x_{\text{ж}},$$

где $n_{\Gamma}^{\text{п}}$, $n_{\Gamma}^{\text{ж}}$ – числа молей газа в паровой и жидкой фазе соответственно; $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – число молей воды. Соотношение

$$Kh = P_{\text{H}_2\text{O}} B/z_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.4)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление водяного пара; $z_{\text{H}_2\text{O}}$ – его сжимаемость ($z_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \bar{V}/RT$); \bar{V} – удельный объем, связывает коэффициент Генри и коэффициент распределения. Зависимость от температуры $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $z_{\text{H}_2\text{O}}$ можно найти по таблицам. Для $P_{\text{H}_2\text{O}}$ с хорошей точностью выполняется соотношение [126]

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,51 - 2048/T, \quad (2.5)$$

где P – давление в бар; T – температура в К.

Растворимость газов в воде, выраженная в мольных единицах, при повышении температуры проходит через экстремум, а с приближением к критической точке возрастает до бесконечности. Кривая зависимости коэффициента Генри от температуры для CO_2 в воде и растворах NaCl различной концентрации, приведенная на рис. 7, иллюстрирует сказанное.

Зависимость от температуры массовых коэффициентов распределения имеет монотонный характер, приближаясь по мере достижения критической точки к единице (рис. 8). Это позволяет выразить логарифмы коэффициентов распределения для всех геохимически важных газовых компонентов в определенных температурных интервалах в виде линейной функции температуры, что значительно облегчает расчеты и дает возможность описать равновесия в паро-водно-газовой системе в виде простых температурных зависимостей.

Для CO_2 , H_2S и NH_3 , которые при растворении в воде частично ионизируются, под растворимостью имеется в виду концентрация в воде в неионизированной форме. За исключением аммиака, при температурах вплоть до 300°C все газы переходят преимущественно в паровую фазу, т.е. коэффициенты распределения значительно превышают единицу. Наиболее растворим аммиак, затем сероводород и углекислый газ. Растворимости газов, особенно при низких температурах, значительно различаются. Кислород, азот, водород, метан, благородные газы гораздо хуже растворимы, чем углекислый газ и выделяются по растворимости в группу так называемых *постоянных газов* [13].

Растворимость индивидуальных газов

Углекислый газ. Растворимость CO_2 в воде и в водно-солевых растворах в широком интервале температур, давлений и концентраций соли в растворе изучена Малининым [32], Такеноччи и Кеннеди [189], Эллисом и Голдингом [113]. С.Д.Малинин [32] подробно проанализировал все данные по растворимости CO_2 в воде и представил наиболее полную картину фазовых отношений в двухкомпонентной системе $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Для нас важными являются данные по растворимости CO_2 при температурах $100\text{--}350^\circ\text{C}$ и давлениях насыщенного пара при небольших, не более нескольких десятков атмосфер, давлениях CO_2 . При этих условиях закон Генри выполняется, и коэффициент Генри в интервале температур $100\text{--}325^\circ\text{C}$ может быть аппроксимирован следующей температурной зависимостью:

$$\lg Kh_{\text{CO}_2} = 12,956 - 0,01065T - 1959,35/T, \quad (2.6)$$

где T в К (здесь и далее).

Для коэффициента распределения B_{CO_2} , согласно Гиггенбаху [126], в интервале температур $100\text{--}340^\circ\text{C}$ сглаживание экспериментальных точек дает зависимость

$$\lg B_{\text{CO}_2} = 4,7593 - 0,01092 \cdot t, \quad (2.7)$$

где t в $^\circ\text{C}$ (здесь и далее) или

$$\lg B_{\text{CO}_2} = 7,7421 - 0,01092T. \quad (2.7a)$$

Таблица 3

Величины парциального давления CO_2 (МПа) в двухфазном флюиде (по [127])

$t_2, ^\circ\text{C}$	Температура однофазного флюида $t_1, ^\circ\text{C}$						$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{МПа}$
	100	150	200	250	300	350	
75	0,009	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,039
100	5,376	0,012	0,006	0,004	0,003	0,002	0,101
125		0,052	0,017	0,010	0,007	0,005	0,232
150		6,975	0,051	0,025	0,016	0,011	0,476
175			0,183	0,060	0,034	0,022	0,892
200			6,829	0,150	0,070	0,043	1,554
225				0,451	0,147	0,081	2,548
250				5,471	0,316	0,148	3,973
275					0,781	0,268	5,942
300					3,780	0,489	8,581
325						0,948	12,040
350						2,333	16,513

Зная температурные зависимости коэффициентов Генри и коэффициентов распределения, можно вычислить парциальное давление CO_2 в геотермальном флюиде в зависимости от его фазового состояния, которое определяется массовым отношением паровой и водной фаз. Любой компонент распределяется между фазами по правилам материального баланса

$$x_{\text{в},i}(1 - Y) + x_{\text{п},i}Y = x_{0,i}, \quad (2.8)$$

где $x_{\text{в},i}$, $x_{\text{п},i}$ и $x_{0,i}$ — мольные доли i -го газа в воде, паре и в первоначальной жидкой фазе соответственно; Y — массовая доля пара. Поскольку

$$x_{\text{п},i}/x_{\text{в},i} = B_i, \quad (2.9)$$

для мольной доли i -го газа в жидкой фазе пароводяной смеси получим

$$x_{\text{в},i} = x_{0,i}/(1 - Y + B_i Y). \quad (2.10)$$

Подставляя это соотношение в уравнение закона Генри

$$P_i = Kh_i x_{\text{в},i}, \quad (2.11)$$

получим соотношение, позволяющее рассчитать парциальное давление как функцию температуры и величины Y , т.е. доли пара, образовавшегося при вскипании (расширении) первоначально жидкой воды с растворенным в ней газом:

$$P_i = Kh_i x_{0,i}/(1 - Y + B_i Y). \quad (2.12)$$

Величина Y зависит от температуры первоначального вскипания и температуры пароводяной смеси, для которой ведется расчет парциального давления газа. При адиабатическом (изознтальпийном) расширении флюида дан-

ной энтальпии H_{Φ} до температуры t_2 получаем уже известное соотношение

$$Y_{t_2} = (H_{\Phi} - H_{в, t_2}) / (H_{п, t_2} - H_{в, t_2}), \quad (2.13)$$

где $H_{п, t_2}$, $H_{в, t_2}$ — энтальпии жидкой воды и пара при температуре t_2 .

В табл. 3 приведены величины парциальных давлений CO_2 для раствора, вначале однофазного, при температуре t_1 , содержащего 1 мол. % CO_2 после адиабатического расширения, до температуры t_2 . Концентрация 1 мол. % достаточно высока для доступных частей геотермальных систем. Вообще, для водных систем общая концентрация газа весьма редко превышает эту величину. Для хорошо изученных новозеландских систем Вайракей, Бродлендс и Каверау, по данным Гиггенбаха [126], общее газосодержание флюида не превышает в среднем 0,05; 0,5 и 0,1 мол. % соответственно. Измеренные к настоящему времени величины газосодержания флюида Мутновской геотермальной системы на Камчатке еще меньше — около 0,03–0,01 мол. % [61].

Переход к другим концентрациям CO_2 в первоначальном флюиде осуществляется простой пропорцией

$$P'_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} x_{\text{O}, \text{CO}_2} / 0,01. \quad (2.14)$$

Сероводород. Растворимость сероводорода несколько выше, чем CO_2 . В геохимической литературе в качестве данных по растворимости сероводорода в воде пользуются почти исключительно данными Козинцевой [28], приведенными ниже.

$t, ^\circ\text{C}$	50	100	150	200	250	300	350
$Kh, \text{бар}$	1000	1580	1860	2008	1900	1620	1000

Сглаживание экспериментальных точек в интервале 100–350 $^\circ\text{C}$ для коэффициента распределения H_2S между паром и водой дает соотношение

$$\lg B_{\text{H}_2\text{S}} = 4,0547 - 0,00981 t. \quad (2.15)$$

Аммиак. Распределение аммиака между паром и водой изучалось Джонсом [147]. Результат этой работы в температурном интервале 100–300 $^\circ\text{C}$ приведен ниже. Здесь же приведены значения pK для диссоциации NH_4^+ в воде, которые показывают, что для нейтральных горячих вод аммиак в нейтральной форме NH_3 должен преобладать над формой NH_4^+ .

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300
B	13,5	9,8	7,1	5,0	3,4
pK	7,4	6,5	5,8	5,2	4,6

Другие газы. Наиболее полный обзор по растворимости газов в воде при температурах до 100 $^\circ\text{C}$ содержится в работе [201], где данные приведены в виде температурных зависимостей коэффициентов Генри для молярных долей растворенных газов. Экстраполяция этих данных на более высокие температуры и использование уравнения (2.4), связывающего коэффициент Генри с коэффициентом распределения, дают следующие выражения для температурной зависимости коэффициентов распределе-

Таблица 4

Линейные интерполяционные формулы
для температурной зависимости коэффициентов распределения
некоторых газов между водой и ее насыщенным паром

№ п/п	Газ	$\lg B = a + bt$		Температурный интервал, °С
		<i>a</i>	<i>b</i>	
1	CO ₂	4,7593	-0,01092	100-340
2	H ₂ S	4,0547	-0,00981	100-340
3	NH ₃	1,4113	-0,00292	100-340
4	H ₂	6,2283	-0,01403	100-340
5	N ₂	6,4426	-0,01416	100-340
6	CH ₄	6,0783	-0,01383	100-340
7	C ₂ H ₆	6,2037	-0,01559	150-300
8	C ₃ H ₈	6,5867	-0,01794	150-300
9	н-C ₄ H ₁₀	6,7572	-0,01737	150-300
10	He	6,0697	-0,01337	180-320
11	Ne	6,2778	-0,01281	180-320
12	Ar	5,9031	-0,01243	180-320
13	Kr	5,8798	-0,01279	180-320
14	Xe	5,5987	-0,01226	180-320
15	Rn	5,334	-0,0125	100-250

Примечание. Зависимости 1-6 получены Гиггенбахом [126]; 7-9 рассчитаны по данным А.Ю. Намиота [38]; 10-14 рассчитаны по экспериментальным данным Поттера и Клинна [169]; 15 - получена экстраполяцией данных для низких температур [62].

ния метана, водорода и азота:

$$\lg B_{\text{CH}_4} = 6,0783 - 0,0138t,$$

$$\lg B_{\text{H}_2} = 6,2283 - 0,01403t, \quad (2.16)$$

$$\lg B_{\text{N}_2} = 6,4426 - 0,01416t.$$

Эти соотношения дают достаточно хорошую оценку коэффициентов распределения вплоть до $t = 300$ °С, что подтверждается анализом экспериментальных данных Поттера и Клина [169] по растворимости в воде благородных газов при высоких температурах и давлении насыщенного пара [62]. В сводную табл. 4 для температурных зависимостей коэффициентов распределения внесены также рассчитанные нами коэффициенты для гомологов метана и радона.

Распределение других летучих компонентов между паром и водой

Конденсат пара после сепарации пароводяной смеси из геотермальной скважины часто содержит кроме растворенных газовых компонентов небольшие количества солей, борной кислоты, кремнезема. Основная часть этих компонентов попадает в конденсат из-за неэффективной сепара-

Таблица 5

Концентрации NaCl , H_3BO_3 и SiO_2 в паровой фазе в равновесии с водой, содержащей 1000 мг/л NaCl , 100 мг/л H_3BO_3 и 500 мг/л SiO_2 [116]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Концентрации, мг/кг пара		
		NaCl	H_3BO_3	SiO_2
150	0,37	10^{-7}	0,6	0,03
200	1,45	10^{-5}	1,5	0,2
250	3,9	$5 \cdot 10^{-4}$	3,8	1,0
300	8,5	0,02	8,9	5,0

ции вместе с каплями воды. Однако часть из них при высоких температурах может связываться в заметных количествах с паром. Известны эксперименты Стыриковича с соавт. [51, 55] по распределению между паром и водой кремнезема, борной кислоты, хлоридов щелочных металлов и сульфатов. Шувалов [76] проводил опыты по распределению борной кислоты между водой и паром на скважинах Паужетского геотермального месторождения. Наиболее иллюстративной является табл. 5, заимствованная из книги [116]. Концентрации, приведенные в табл. 5, типичны для геотермальных растворов.

Принципиальным является вопрос о переносе паровой фазой галогенидов, главным образом фторидов и хлоридов. В близких к нейтральным геотермальных водах общий фтор присутствует в основном в виде фтор-иона, поскольку рК диссоциации HF в воде при изменении температуры от 100 до 300 $^\circ\text{C}$ лежит в интервале 3,8–6,0. Экспериментально определенные коэффициенты распределения HF между паром и водой дают значения в интервале 0,2–0,5. Эксперименты в натуральных условиях по распределению общего фтора при сепарации пара геотермальных скважин Вайракея дают гораздо меньшие значения коэффициента распределения (0,001–0,005), что связано как раз с малой долей нейтральных молекул HF в геотермальном флюиде [116].

Несколько более подробно остановимся на свойствах хлористо-водородной кислоты HCl . Хлорид-ион почти всегда в больших концентрациях определяется в конденсатах fumarol действующих вулканов и практически никогда в конденсатах паровых струй геотермальных систем. Чаще всего пар высокотемпературных fumarol вулканов "никогда не был водой", т.е. с момента отделения от магматического источника и почти до выхода на поверхность находится в надкритическом состоянии и в смеси с другими летучими компонентами магматического очага и вмещающих пород. Паровые же струи чаще всего питаются за счет вскипания жидкой воды в недрах геотермальных систем. Можно показать, при каких рН воды и температурах вскипания паровая фаза будет содержать заметные количества HCl . Для этого необходимо знать растворимость молекулярного HCl° . Ниже приведены значения константы диссоциации HCl для температурного интервала 100–300 $^\circ\text{C}$ по данным [137]. Пользуясь этими значениями, а также

данными справочника [39] по свободным энергиям Cl^- и HCl (газ), можно рассчитать зависимость от температуры свободной энергии HCl° (раствор) и по стандартным правилам найти температурную зависимость константы Генри HCl . Рассчитанные таким образом константы Генри также приведены ниже.

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300
$\text{p}K_a$	-2,9	-1,23	-0,06	0,67	1,24
$\lg Kh$	2,33	2,52	2,41	1,99	1,52

Вычисленные на основе электростатической модели Брызгалиным [4] величины $\text{p}K_{\text{HCl}}$ для температур ниже 200°C , по-видимому, сильно завышены.

Концентрацию HCl в паре можно оценить по формуле

$$\lg m_{\text{HCl}} = \lg Kh + \lg m_{\text{Cl}} - \text{pH} + \text{p}K_{\text{HCl}} - \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + 1,74, \quad (2.17)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного пара, а концентрации выражены в моль/кг. Ниже приведены рассчитанные таким образом концентрации HCl в паровой фазе для некоторых типичных условий.

$t, ^\circ\text{C}$	100	100	250	250
pH	3	7	3	7
x_{HCl} , моль/кг	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,134	$1,34 \cdot 10^{-5}$

Процесс образования кислых конденсатов пара, содержащих HCl , реализуется на геотермальном месторождении Матсао (Тайвань), где глубокий резервуар содержит высокотемпературную (до 250°C) кислую (pH 3,5) хлоридно-натриевую воду с содержанием хлорид-иона около 0,5 моль, т.е. до 20 г/кг. Конденсат сухого пара некоторых скважин имеет pH около 4 и содержит до 10 мг/кг хлорид-иона [116].

Эти расчеты и оценки вместе с анализом возможных фазовых траекторий высокотемпературного водного флюида могут быть в первом приближении использованы при рассмотрении условий образования и деятельности фумарольных выходов в кратерах активных вулканов.

Влияние растворенных солей на растворимость газов в гидротермальных условиях

Геотермальные флюиды являются растворами солей различной концентрации – от очень разбавленных, ниже 1 г/л, до достаточно концентрированных рассолов. Например, воды многих исландских геотермальных систем, связанных с базальтами, имеют минерализацию (без SiO_2 и газов) менее 1 г/л [29], а высокотемпературные рассолы Солтон-Си (США) – более 200 г/л при температуре выше 350°C . Растворимость газов в водных растворах электролитов, как правило, меньше, чем в воде. Это уменьшение растворимости называется высаливанием и с достаточной точностью может быть описано уравнением Сеченова

$$\lg (Kh/Kh^\circ) = Sm, \quad (2.18)$$

где Kh, Kh° – константы Генри соответственно для раствора и чистой воды; S – коэффициент Сеченова (коэффициент высаливания), который

представляет собой константу в более или менее широком диапазоне концентраций соли и газа [32]. Концентрация соли в этом уравнении выражена в моль/л NaCl. В работе [107] для коэффициента высаливания, выраженного через логарифмы отношения коэффициентов распределения:

$$S = (1/m) \lg (B/B_0), \quad (2.19)$$

приводится интерполяционная формула температурной зависимости коэффициента высаливания для температур выше 150 °C

$$S = 440,94 - 4,031 \cdot t + 11,077 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 + (-111,802 + 1,1681 \cdot t - 3,027 \cdot 10^{-3} \cdot t^2) m \cdot 10^{-3}. \quad (2.20)$$

Это выражение является результатом сглаживания экспериментальных данных Эллиса и Голдинга [113]; точность его по отношению к $\lg B_{\text{CO}_2}$ составляет, по утверждению авторов [107], $\pm 0,005$ логарифмических единиц.

Малинин, анализируя все имеющиеся данные по растворимости CO_2 в растворах электролитов, отмечает, что особенностью температурной зависимости высаливания является различие между константами высаливания при низких (ниже 150 °C) и высоких температурах, т.е. наличие экстремума на кривых высаливание—температура.

Ниже мы воспользуемся выражением (2.20) при расчете глубинных температур геотермальных систем Солтон-Си, Рейкьянесс и Серро-Прието (Мексика), геотермальные флюиды которых имеют соответственно минерализацию 200, 40 и 20 г/л. При более низких концентрациях солей в геотермальных растворах с достаточной точностью можно считать, что растворимость газов не отличается от их растворимости в чистой воде. Гигенбах утверждает [126], что это почти строго справедливо для концентраций NaCl менее 0,1 моль, т.е. 6 г/л. Действительно, подстановка этого значения в формулу (2.20) при любой температуре дает значение поправки к $\lg B$ не более 0,01. А эта величина гораздо меньше ошибок, вносимых в расчеты другими приближениями и допущениями.

ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ДЕГАЗАЦИИ

Процессы фазового разделения, т.е. отделения пара от воды, в природе происходят вблизи мест разгрузки геотермальных флюидов и часто сопровождаются смешением с поверхностными водами или водами вышележащих, менее нагретых горизонтов. Это осложняет интерпретацию наблюдаемых составов газовой фазы естественных термопроявлений и нередко затрудняет выявление связей между глубинными и поверхностными свойствами геотермального флюида. Поэтому основным источником информации о глубинных процессах кипения флюида является систематическое опробование скважин, параметры расходов из которых в идеале являются строго контролируемыми.

Процессы пароотделения (депарирования) и сопровождающейся дегазации обычно формализуют в виде трех основных схем: испарение (дегазация): 1) одноактное, 2) многоактное, 3) непрерывное, частным случаем которого является так называемый процесс исчерпания или рэлеевский процесс. Распределение компонентов между фазами, включая изотоп-

ное фракционирование, будет контролироваться способом образования фаз, т.е. одним из вышеуказанных механизмов, а в общем случае – совокупностью этих механизмов.

Одноактным разделением фаз называют такой механизм, при котором сосуществующие фазы (вода и пар) находятся в фазовом равновесии друг с другом и разделяются в одном месте, причем распределение компонентов между фазами равновесно и определяется температурой и давлением в месте разделения. Скважина и сепаратор представляют пример такой системы, в которой осуществляется одноактный механизм разделения воды и пара и, следовательно, дегазации. Концентрация какого-то газового компонента в пароводяной смеси определяется, как мы уже знаем, балансом

$$x_0 = x_{\text{п}} Y + x_{\text{в}} (1 - Y), \quad (2.21)$$

где Y – массовая доля пара при разделении. В воде, оставшейся после отделения пара с газом, концентрация этого газового компонента, следовательно, будет равна

$$x_{\text{в}} = x_0 / (BY - Y + 1) \quad (2.22)$$

и соответственно в паре

$$x_{\text{п}} = x_0 B / (BY - Y + 1). \quad (2.23)$$

Причем коэффициент распределения B рассчитывается для температуры разделения при давлении, равно давлению насыщенного пара.

При непрерывном механизме пар отделяется от воды в каждой точке траектории движения флюида. Этот механизм является предельным по отношению к многоактной дегазации, которую мы сейчас рассмотрим. Пусть по мере подъема двухфазного пароводяного флюида создались такие условия, что первоначальная масса флюида испытывает несколько актов кипения. Тогда после первого акта концентрация газового компонента в воде будет определяться выражением (2.21): $x_1 = x_0 / D_1 = x_0 (B_1 Y_1 - Y_1 + 1)$, где x_0 – первоначальная концентрация газа в двухфазном флюиде; Y_1 и B_1 отвечают условиям первого акта кипения и пароотделения. Далее вода с концентрацией газа x_1 вновь вскипает и отделяет пар в количестве Y_2 , и коэффициент распределения B_2 будет отвечать уже новым условиям. Тогда

$$x_2 = x_1 / D_2 = x_0 / (D_1 D_2). \quad (2.24)$$

Следовательно, после n -го акта кипения концентрация газа в оставшейся массе воды будет равна

$$x_{\text{п}} = x_0 / (D_1 D_2 \dots D_n). \quad (2.25)$$

Пусть для простоты акты кипения и дегазации происходят при одной и той же температуре. Покажем, насколько отличаются концентрации, скажем, углекислого газа, после 5%-ной общей потери пара при одноактной и двухактной дегазации при температуре 250 °С.

В процессе одноактной дегазации $x_{\text{CO}_2, \text{в}} = x_{\text{CO}_2, 0} / (B_{\text{CO}_2} \cdot 0,05 - 0,05 + 1)$. Пусть вначале в воде было растворено $x_{\text{CO}_2, 0} = 0,01$ или 1 мол. % CO_2 . Имеем: $B_{\text{CO}_2} (250 \text{ °С}) = 107$ (см. табл. 4) и $x_{\text{CO}_2, \text{в}} =$

$= 0,01 / (107 \cdot 0,05 - 0,05 + 1) = 0,0016 = 0,16\%$. Иначе говоря, отношение концентраций CO_2 в воде до и после 5%-ной одноактной дегазации равно 6,2.

В процессе двухактной дегазации $x_{\text{CO}_2, \text{в}} = x_{\text{CO}_2, 0} / (B_{\text{CO}_2} Y_1 - Y_1 + 1) (B_{\text{CO}_2} Y_2 - Y_2 + 1)$, где Y_1, Y_2 — доли выкипевшей воды, такие, чтобы в результате осталось 95% от первоначального количества воды. Ясно, что степень дегазации будет зависеть от того, какую долю воды на каждой стадии мы обратим в пар. Если на первой стадии мы испарим 4,999% воды, то при испарении оставшегося небольшого (0,001%) количества воды во вторую стадию заметной дегазации не произойдет. Пусть это будут одинаковые доли Y , но такие, чтобы общее испарение составило 5%, т.е. $(1 - Y)^2 = (1 - Y_0) = 0,95$; $Y = 1 - \sqrt{(1 - Y_0)} = 0,01532$. Тогда $x_{\text{CO}_2, \text{в}} = x_{\text{CO}_2, 0} / (107 \cdot 0,01532 - 0,01532 + 1)^2 = x_{\text{CO}_2, 0} / 13,57$ или $x_{\text{CO}_2, 0} / x_{\text{CO}_2, \text{в}} = 13,57$. Таким образом, двухактная дегазация с одинаковой степенью потери пара на каждом шаге дает более чем двукратный выигрыш по сравнению с одноактной при одной и той же общей степени испарения.

Можно показать, что многоактный процесс дегазации с "равномерным" шагом доли испарения до заданной, которую мы обозначим Y_0 , будет описываться следующим выражением:

$$x_{\text{CO}_2, \text{в}}(Y_0) = x_{\text{CO}_2, 0} \left\{ (B - 1) \left[1 - (1 - Y_0)^{\frac{1}{n}} \right] + 1 \right\}^n. \quad (2.26)$$

В пределе бесконечно большого числа стадий испарения процесс переходит в непрерывный, с непрерывным удалением парогазовой фазы из системы. Выражение (2.26) переходит, таким образом, в известное выражение для рэлеевского исчерпания

$$x_{\text{в}}(Y_0) = x_0 (1 - Y_0)^{B-1}. \quad (2.27)$$

Это выражение можно вывести и по-другому, однако смысл его останется прежним: концентрация вещества в оставшейся фазе пропорциональна доле оставшейся фазы в степени — коэффициент распределения этого вещества между фазами без единицы. Если примером системы, в которой осуществляется одноактный механизм дегазации, служит сепаратор, то для рэлеевского механизма таким примером будет кипение чайника. Когда коэффициент распределения между фазами значительно отличается от единицы, как в случае газов и воды в докритической области, эффекты будут большими. Если же, как в случае изотопного фракционирования, коэффициент распределения близок к единице, большие эффекты можно наблюдать только при очень больших степенях фазового превращения. В общем случае непрерывной дегазации и коэффициент распределения, и интенсивность испарения будут зависеть от изменения P - T -условия вдоль траектории движения флюида. Запишем уравнение материального баланса

$$x_{\text{в}}(m - \Delta m)(m - \Delta m) = x_{\text{п}} \Delta m + x_{\text{в}} m, \quad (2.28)$$

где Δm — приращение массы воды, переходящей в пар; m — масса воды в данной точке траектории. При переходе к пределу $\Delta m \rightarrow 0$ получаем диф-

ференциальное уравнение

$$m \frac{dx_{\text{в}}}{dm} = (B - 1)x_{\text{в}} \quad (2.29)$$

(поскольку $x_{\text{п}}/x_{\text{в}} = B$).

Решением этого уравнения при постоянной температуре будет снова уравнение Рэлея (это один из наиболее распространенных способов вывода этого уравнения)

$$x_{\text{в}} = x_{\text{в},0} (m/m_0)^{B-1}, \quad (2.30)$$

где m/m_0 – доля оставшейся после испарения воды. Однако если температура изменяется, то изменяется и величина коэффициента распределения B . Перепишем уравнение (2.29) в форме

$$\frac{dx_{\text{в}}}{x_{\text{в}}} = (B - 1) \frac{dm}{m} = (B - 1)dY. \quad (2.31)$$

Если, как обычно, положить, что флюид непрерывно испаряется при адиабатическом расширении, то $dY = dH_{\text{в}}/(H_{\text{п}} - H_{\text{в}})$ согласно уже известному соотношению (2.13), которое мы не раз будем использовать и в дальнейшем. Следовательно,

$$x_{\text{в}} = x_{\text{в},0} e^{\int_{H_0}^{H_y} (B-1) dH_{\text{в}} / (H_{\text{п}} - H_{\text{в}})}, \quad (2.32)$$

где H_0, H_y – пределы интегрирования, соответствующие энтальпии в начале и в конце дегазации.

Интеграл этот можно взять численно, пользуясь таблицами свойств воды и пара, а также температурной зависимостью коэффициента распределения в форме $B = \exp(A + BT)$, если речь идет о дегазации.

Процессы испарения и фракционирование изотопов

Выведем здесь некоторые соотношения, связывающие изотопный состав воды и пара в процессах одноактного, рэлеевского и непрерывного кипения с равновесным распределением изотопов между фазами. Более подробно эти вопросы рассматриваются в изотопной гидрологии (см., например, [74, 136]).

Как известно, изотопный состав представляется в виде относительного отклонения изотопного отношения элемента от отношения в стандарте и выражается в промилле:

$$\delta = \frac{R - R_{\text{ст}}}{R_{\text{ст}}} \cdot 1000. \quad (2.33)$$

Коэффициент распределения или коэффициент изотопного фракционирования определяется как отношение изотопных отношений данного эле-

мента в фазах или продуктах реакций при данной температуре превращения:

$$\alpha = R_1/R_2. \quad (2.34)$$

Таким образом,

$$\alpha = (1000 + \delta_1)/(1000 + \delta_2). \quad (2.35)$$

Поскольку обычно изотопные эффекты не превышают нескольких десятков промилле (кроме процессов с участием молекулярного водорода), то легко показать, что

$$1000(\alpha - 1) \approx \delta_1 - \delta_2 = \Delta_{1,2}, \quad (2.36)$$

где $\Delta_{1,2}$ — так называемый приближенный фактор фракционирования.

Тогда в одноактном процессе

$$R/R(Y) \approx [\delta - \delta(Y)]/1000 + 1 = (\alpha - 1)Y + 1 \quad (2.37)$$

или

$$\delta - \delta(Y) \approx \Delta Y, \quad \delta(Y) = \delta - \Delta Y, \quad (2.38)$$

где Y — как обычно, массовая доля отделившегося пара.

В рэлеевском процессе отношение изотопных составов воды до и после испарения доли пара Y будет равно

$$R(Y)/R = (1 - Y)^{\alpha - 1} \quad (2.39)$$

или

$$\ln [R(Y)/R] = (\alpha - 1) \ln (1 - Y), \quad (2.40)$$

а поскольку $R(Y)/R \approx [\delta(Y) - \delta]/1000 + 1$, то

$$\delta(Y) - \delta = \Delta \ln (1 - Y). \quad (2.41)$$

Выражение (2.41) показывает, что только при очень больших степенях фазового разделения, близких к 1, рэлеевский процесс исчерпания приводит к заметным изотопным эффектам, а при одноактных процессах эти эффекты не превышают величины равновесного фактора фракционирования.

МОДЕЛИ ДЕГАЗАЦИИ В НЕДРАХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Изучение распространенности благородных газов в геотермальных флюидах приводит к необходимости рассмотреть различные способы перераспределения газов между фазами (паром и водой, газом и водой), т.е. определенные модели дегазации воды. С учетом того, что благородные газы и в большей степени азот попадают в водоносные горизонты главным образом с питающими метеорными водами, рассмотрим две модели дегазации, отличающиеся от упоминавшихся выше тем, что будем явно учитывать источник питания — поступление в систему воды с постоянной концентрацией атмосферного компонента.

Для высокотемпературных систем характерны процессы пароотделения, и, следовательно, благородные газы вместе со всеми другими компонентами геотермального флюида будут распределены между паром и водой.

Воды низкотемпературных, но газонасыщенных систем, в основном углекислых, также могут быть весьма дегазированными по атмосферным компонентам из-за перераспределения растворенных газов между водой и "газонасителем", который может отделяться в свободную фазу иногда на значительной глубине.

Представим высокотемпературную геотермальную систему в виде двух резервуаров – водного и двухфазного, массы воды в которых соответственно M_1 и M_2 . Двухфазная пароводяная смесь в резервуаре M_2 образована за счет глубинного вскипания в резервуаре M_1 , причем основное пароотделение и образование паровой шапки, как уже отмечалось, часто происходит при температуре, близкой к 240°C . Как верхний, так и нижний резервуар имеют области питания и разгрузки, причем естественная разгрузка осуществляется паровыми струями из верхнего резервуара, а в виде кипящих или теплых источников с минерализованной водой – из нижнего резервуара. Для разбуренных систем также можно разделить величину разгрузки на "паровую" и "водную", т.е. отдельно учесть расход неглубоких "паровых" скважин с избыточной энтальпией, выводящих пар из верхнего резервуара, и расход "водных" более глубоких скважин, выводящих на поверхность минерализованный флюид из нижнего резервуара. Предположим для простоты, что вся система стационарна, т.е. что общий расход и питание системы равны. Тогда можно формализовать модель в виде системы из двух линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, согласно схеме, приведенной на рис. 9.

Обозначим M_1 и M_2 массы воды в резервуарах 1 и 2; $Q = Q_1 + Q_2$ – скорость водного питания системы, например в единицах т/год, причем Q_1 и Q_2 – скорости питания резервуаров 1 и 2 соответственно; $Q = Q_{\text{п}} + Q_{\text{в}}$ – расход в виде пара $Q_{\text{п}}$ и воды $Q_{\text{в}}$; $Q_{\text{п}_1}$ – скорость испарения воды в резервуаре 1 или, что тоже самое, скорость питания паром резервуара 2.

Пусть концентрация атмосферного компонента в питающей воде x_0 , текущие концентрации этого же компонента в резервуарах 1 и 2 соответственно x_1 и x_2 .

Для определения коэффициентов кинетических уравнений необходимо сделать некоторые предположения о способах перераспределения газовых компонентов между водой и паром, о механизме образования пароконденсатной зоны и способах разгрузки системы. Предположим, что всегда существует равновесное распределение газа между водой и паром, т.е. концентрации газа в паре и воде связаны между собой термодинамическими коэффициентами распределения. О механизме образования и состоянии воды в двухфазных пароконденсатных зонах мы уже говорили в гл. 1. Если t – температура водного резервуара, а для двухфазного мы для простоты постулируем температуру 240°C ($t \geq 240^\circ\text{C}$), то массовая доля пара, отделившегося от воды при адиабатическом кипении в интервале температур $240-t$ будет примерно равна $(t - 240)/430$, согласно уравнению (2.13), если энтальпию выражать в ккал/кг. Концентрация газа в этом паре вычисляется, как и ранее:

$$x_{\text{п}_1} = x_1 B(240) / [B(240) \cdot Y - Y + 1] = x_1 B / D_1, \quad (2.42)$$

где $B(240)$ – коэффициент распределения газа при 240°C .

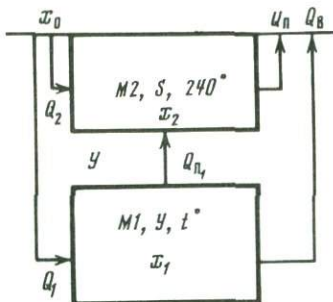
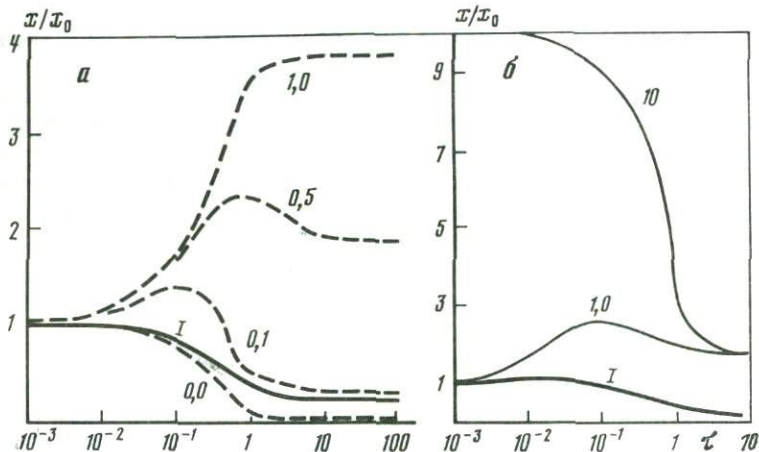


Рис. 9. Кинетическая схема дегазации геотермальной системы, состоящей из двух резервуаров – водного и двухфазного

Рис. 10. Зависимость приведенных концентраций атмосферных компонентов от безразмерного времени τ в водном и двухфазном резервуарах ($\kappa = 0,1$; $\lambda = 0,2$; $t = 260^\circ$)

I – изменение концентраций в водном резервуаре x_1/x_0 ; a – при разных значениях доли пара в двухфазном резервуаре (S) и начальном условии $x_2(0) = x_0$; b – при $S = 0,5$ и разных начальных условиях: $x_2(0)/x_0 = 1$ и $x_2(0)/x_0 = 10$



Двухфазный резервуар характеризуется так называемым насыщением, т.е. количеством воды, сконденсировавшейся в силу тех или иных причин, "иммобилизованной" в поровом пространстве пород. Поэтому газ, концентрация которого в резервуаре 2 складывается из поступлений за счет питания метеорными водами и за счет пара, отделившегося от резервуара 1, должен перераспределяться между свободным паром, заполняющим макропустоты и трещины, и этой водой. В первом приближении можно считать, что в паре, который разгружается из резервуара 2, концентрация газа равна

$$x_{\text{п}} = x_2 B(240) / [B(240)S - S + 1] = x_2 B / D_S, \quad (2.43)$$

где S – массовая доля пара в двухфазном резервуаре. Если $S = 1$, т.е. мы имеем дело с однофазным, полностью паровым резервуаром, то $x_{\text{п}} = x_2$. Если же $S = 0$, т.е. весь пар сконденсировался, то во вторичном паре, отделившемся от этого конденсата концентрация газа будет равна $B(T)x_2$, где T – температура кипения.

При этих условиях кинетические уравнения для концентраций газа в резервуарах системы принимают вид

$$M_1 \frac{dx_1}{dt} = -Q_{n,1} x_1 \frac{B}{D_1} - Q_8 x_1 + Q_1 x_0,$$

$$M_2 \frac{dx_2}{dt} = -Q_{п2} x_2 \frac{B}{D_s} + Q_{п,1} x_1 \frac{B}{D_1} + Q_2 x_0, \quad (2.44)$$

где t – время.

Перейдем к безразмерным переменным, обозначив

$\tau = Q/M_1 t$, $\lambda = Q_{п}/Q$, $\kappa = Q_2/Q$, $\mu = M_1/M_2$. Решение системы для начальных условий $x_1(0) = x_0$ и $x_2(0) = x_2$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{x_1}{x_2} &= \left(\frac{b}{a} - \frac{b-a}{a} e^{-a\tau} \right), \\ \frac{x_2}{x_0} &= \left(\frac{x_{2,0}}{x_0} - \Gamma \right) e^{-c\tau} + \Gamma e^{-a\tau} + F(1 - e^{-c\tau}), \end{aligned} \quad (2.45)$$

где коэффициенты выражаются через безразмерные переменные и коэффициенты распределения следующим образом:

$$\begin{aligned} a &= (\lambda - \kappa)B/D_1 + 1 - \lambda, \\ b &= 1 - \kappa, \\ c &= \mu\lambda B/D_s, \\ d &= \mu(\lambda - \kappa)B/D_1, \\ f &= \mu\kappa, \\ \Gamma &= 1 - \frac{d(b-a)}{a(c-a)}, \\ F &= \frac{1}{c} \left(\frac{db}{a} + f \right). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Задача оказалась весьма громоздкой из-за большого числа параметров. Зафиксируем часть из них, пользуясь общими соображениями и тем обстоятельством, что часть параметров поддается оценке, главным образом это относится к расходным характеристикам системы. Положим $\mu = 5$, т.е. верхний двухфазный резервуар содержит в 5 раз меньше воды, чем нижний. Интенсивность питания верхнего резервуара метеорной водой положим в 10 раз меньшей, чем нижнего – $\kappa = 0,1$. Достаточно стандартной является ситуация, когда расход системы в виде пара в несколько раз меньше, чем ее расход в виде воды: $\lambda = 0,2$. Температуру водного резервуара примем равной 260°C – весьма распространенная температура продуктивных зон такого рода систем.

Проведем расчет эволюции системы (изменения во времени концентраций атмосферных компонентов) для всех благородных газов и азота, различающихся коэффициентами растворимости, при двух разных начальных условиях и различных значениях параметра S – “насыщения” водой двухфазного резервуара.

Если в начальный момент времени концентрации атмосферных компонентов в верхнем и нижнем резервуарах были равны их концентрациям в метеорной воде, то первое начальное условие выразится как $x_1(0) = x_2(0) = x_0$. Второе начальное условие выберем в виде $x_1(0) = x_0$ и $x_2(0) = 10x_0$, т.е. с самого начала эволюции системы концентрация атмосферных компонентов в верхнем резервуаре была выше, чем в нижнем. Набор графиков, отвечающих решениям уравнений при выбранных значениях параметров, приведен на рис. 10.

Из вида решений системы уравнений следует, что стационарные решения не зависят от начальных условий, а для величины x_1 — концентрации газа в водном резервуаре — и от ряда параметров. Стационарное состояние, как видно из рис. 10, в зависимости от параметра S устанавливается за время $1-10\tau$, т.е. после несколькократного водообмена резервуара 1. Если общий расход системы Q равен, допустим, 100 кг/с, или $3,2 \cdot 10^6$ т/год, а масса воды в резервуаре 1 составляет 10^{10} т, то $\tau = 10$ соответствует примерно 30 000 годам реального времени, что сравнимо со временем существования высокотемпературных парогидротерм.

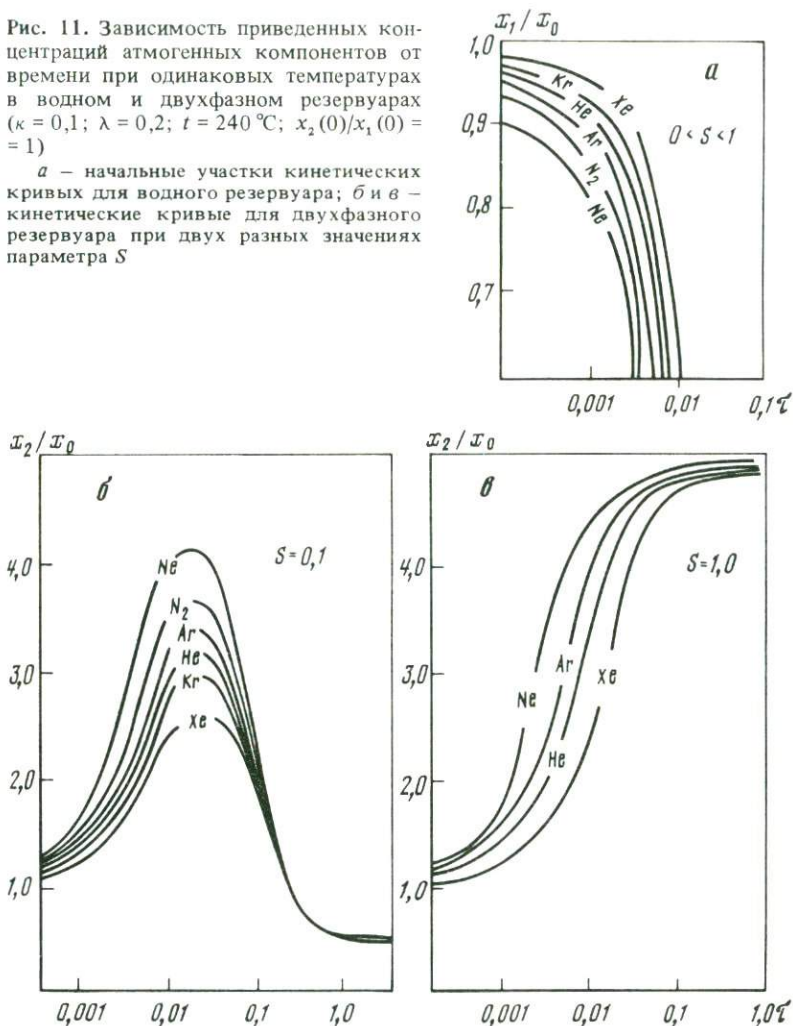
Интересной особенностью модели является наличие экстремумов на кривых изменения концентраций в двухфазном резервуаре. Это, как правило, максимумы (хотя, при некоторых значениях параметров могут быть и минимумы), положение и амплитуды которых легко найти дифференцированием решения (2.45). Максимумы появляются только в том случае, если стационарное решение меньше начального отношения концентраций $x_{2,0}/x_{1,0}$, причем с ростом величины S , т.е. с увеличением количества паровой фазы в резервуаре 2, положение максимума сдвигается в сторону больших времен.

Существенно, что при данных значениях параметров вид кривых эволюции практически не зависит от растворимости газов в воде. Иначе говоря, отношения концентраций различных атмосферных газов в данном случае сохраняются во времени, независимо от степени протекания процесса. Как известно [44], именно величины этих отношений интерпретируются в терминах степени дегазации геотермального флюида на основе простых изотермических моделей одноактной дегазации "закрытых" резервуаров. В нашем случае различия стираются из-за "адиабатичности" процесса кипения, в результате которого при значительной разности температур нижнего и верхнего резервуаров в процесс кипения вовлекаются большие массы воды и пара, и концентрация газового компонента в паре определяется почти исключительно величиной массовой доли пара в пароводяной смеси, а не величиной коэффициента распределения. Это следует из выражения $x_{п} = xB / (BY - Y + 1)$, которое при не слишком малых Y почти точно можно заменить на более простое выражение $x_{п} = x/Y$, где x — концентрация газа в пароводяной смеси. Причина этому — большие, порядка 10^3 , значения коэффициентов распределения при температурах ниже 300°C .

Если же положить температуры верхнего и нижнего резервуаров равными, то физически это означает, что протяженная "зона" кипения превращается в "границу" кипения. В этом случае поведение концентраций отдельных компонентов газа уже будет заметно различаться, т.е. модель станет чувствительной к величинам коэффициентов распределения газов между водой и паром (рис. 11). Скорость дегазации при этом значительно возрастает.

Рис. 11. Зависимость приведенных концентраций атмосферных компонентов от времени при одинаковых температурах в водном и двухфазном резервуарах ($\kappa = 0,1$; $\lambda = 0,2$; $t = 240^\circ\text{C}$; $x_2(0)/x_1(0) = 1$)

a — начальные участки кинетических кривых для водного резервуара; *б* и *в* — кинетические кривые для двухфазного резервуара при двух разных значениях параметра S



тает, а различия в поведении отдельных компонентов особенно сильно проявляются на нестационарных участках кривых. Причем эти различия сохраняются для концентраций газов в резервуаре 1 и в стационарном состоянии, но "стираются" для концентраций газов верхнего, двухфазного резервуара.

Предложенная модель показывает, таким образом, достаточно сложное поведение атмосферных компонентов в системе с двумя резервуарами, различающимися фазовым состоянием геотермального флюида, и с учетом питания системы метеорными водами. Модель, конечно, слишком схематична, и некоторые ее допущения, например условия стационарности расхода и питания, дискуссионны, но она допускает всевозможные усложнения и может быть введена в качестве дополнения в численные теплогидродина-

мические расчеты более сложных моделей теплопереноса в недрах геотермальных систем [26, 109].

В конце этого раздела рассмотрим еще одну модель дегазации, которая относится скорее к поведению атмосферных компонентов в газонасыщенных холодных водных системах, например в широко распространенных углекислых водах.

Пусть имеется водный резервуар с питанием и разгрузкой, которые предполагаются равными. Из некоего глубинного источника через систему

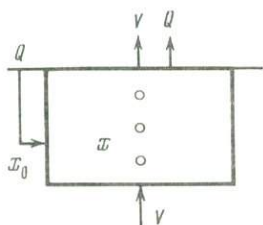


Рис. 12. Схема дегазации водного резервуара потоком газа

проходит поток газа, который разгружается вместе с водой. Чтобы не вводить в задачу геометрию и зависимость коэффициентов от времени, положим, что вода насыщена по отношению к этому газу и во всем объеме резервуара сохраняется объемное отношение свободного газа к воде $V_r/V_w = R$. Такая схема (рис. 12) приводит к дифференциальному уравнению

$$M \frac{dx}{dt} = -V\alpha x - Qx + Qx_0, \quad (2.47)$$

где Q — расход воды; V — расход газа; α — объемный коэффициент растворимости атмосферного газового компонента в воде при данной температуре резервуара; M — масса воды в резервуаре; x_0 — концентрация атмосферного

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты растворимости α благородных газов и азота в воде при низких температурах ($0^\circ - 50^\circ \text{C}$) (рассчитано по данным [201])

$t, ^\circ \text{C}$	He	Ne	N_2	Ar	Kr	Xe
0	107,0	80,1	42,0	18,7	9,1	4,8
5	107,0	83,2	46,6	20,8	10,5	5,6
10	107,4	85,9	51,1	23,0	11,9	6,5
15	107,2	99,0	55,3	25,2	13,4	7,5
20	106,7	89,7	59,3	27,3	14,9	8,5
25	105,8	90,8	63,0	29,4	16,4	9,5
50	96,9	89,8	74,5	37,5	23,1	14,6

Примечание: 1. α = концентрация в газовой фазе (мл/л) / концентрация в воде (мл/кг)

2. Объемы приведены к нормальным условиям.

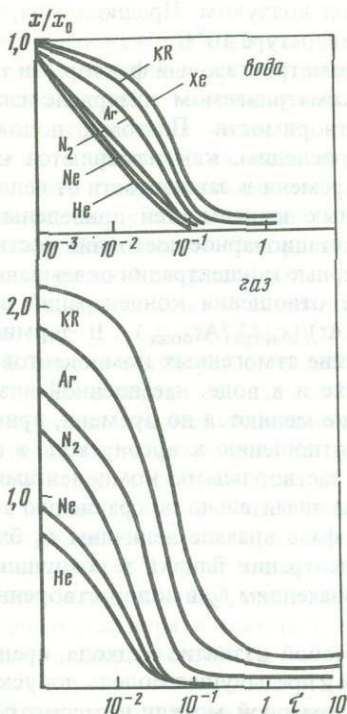


Рис. 13. Зависимость приведенных концентраций атмосферных компонентов в воде и газовой фазе от времени τ

$$R = V/Q = 1; t = 50^\circ \text{C}$$

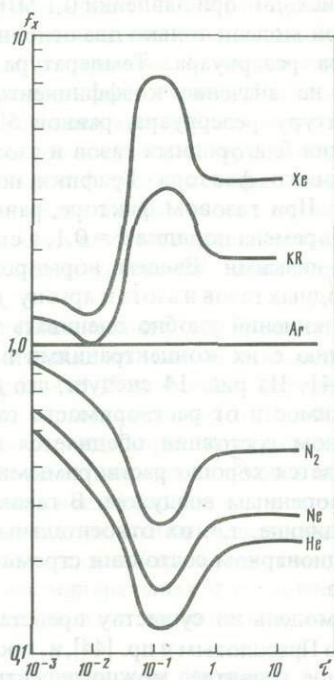


Рис. 14. Зависимость нормированных на аргон приведенных концентраций атмосферных компонентов в газовой фазе от τ

Значения параметров те же, что и для рис. 13

компонента в питающей воде. Решение этого уравнения в безразмерных переменных для концентрации атмосферного газа в воде имеет вид

$$x_{\text{в}}/x_0 = (1 + \alpha R)^{-1} (1 + \alpha R e^{-(1 + \alpha R)\tau}), \quad (2.48)$$

где $\tau = (Q/M)t$, $R = V/Q$, а коэффициент растворимости α определен как отношение равновесных концентраций в газе и в воде (объем газа при нормальных условиях/объем фазы). В табл. 6 приведены значения определенных таким образом коэффициентов α для благородных газов и азота в интервале температур $0-50^\circ \text{C}$.

Следовательно, в газовой фазе концентрации атмосферных компонентов будут подчиняться уравнению

$$x_{\text{г}}/x_{\text{г},0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} (1 + \alpha R)^{-1} [1 + \alpha R e^{-(1 + \alpha R)\tau}] = (\alpha/\alpha_0)(x_{\text{в}}/x_0), \quad (2.49)$$

где $x_{\text{г},0}$ — концентрация атмосферного компонента в воздухе; α_0 — коэффициент растворимости атмосферного газа в воде при начальных условиях,

т.е. в условиях насыщения метеорных вод воздухом. Предположим, что это происходит при давлении 0,1 МПа и температуре 10°С.

В этой модели только два основных параметра: газовый фактор R и температура резервуара. Температура в рассматриваемом интервале слабо влияет на значение коэффициентов растворимости. Поэтому, положив температуру резервуара, равной 50°С, проследим, как изменяются концентрации благородных газов и азота во времени в зависимости от величины газового фактора. Графики полученных зависимостей приведены на рис. 13. При газовом факторе, равном 1, стационарное состояние достигается за времена порядка $\tau = 0,1$, а стационарные концентрации оказываются весьма низкими. Введем нормированные отношения концентраций всех благородных газов и азота к аргону: $f_x = (x/Ar)/(x_{\text{возд}}/Ar_{\text{возд}})$. В терминах этих отношений удобно оценивать поведение атмосферных компонентов по сравнению с их концентрациями в воздухе и в воде, насыщенной воздухом [44]. Из рис. 14 следует, что f_x также меняются во времени, причем в зависимости от растворимости газа по отношению к аргону вода в стационарном состоянии обедняется плохо растворимыми компонентами и обогащается хорошо растворимыми весьма значительно по сравнению с водорастворенным воздухом. В газовой же фазе вначале величины f_x близки к единице, т.е. их относительные концентрации близки к воздушным, а в стационарном состоянии стремятся к значениям f_x в водорастворенном воздухе.

Эта модель по существу представляет собой развитие подхода, предложенного Прасоловым и др. [44], и, так же как и предыдущая модель, допускает очевидное развитие: можно перейти к одномерной модели и рассмотреть, как меняются концентрации атмосферных компонентов с глубиной в условиях непостоянства объема свободной газовой фазы.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ GEOTERMALНЫХ ГАЗОВ

Геотермальный резервуар с точки зрения физической химии представляет собой сложную гетерогенную многокомпонентную систему, вообще говоря, неравновесную. Состояние резервуара со всем его содержимым в данном конкретном месте в данное время определяется физическими и химическими параметрами, причем этих параметров очень много и все они меняются во времени. Физические параметры — это тепловые и массовые потоки, градиенты давления, физические свойства породы и флюида, температура и т.д. Химические, — это прежде всего, состав породы и флюида в данный момент времени, кинетические и термохимические свойства индивидуальных фаз и компонентов.

Все параметры и условия связаны между собой множественными связями различной интенсивности, и абсолютно строго формализовать эти связи, записать все уравнения, а тем более решить их, невозможно даже с помощью самых современных ЭВМ. Это очевидно. Очевидно также, что благодаря разумным ограничениям можно свести практически любую сверхсложную систему к набору гораздо более простых модельных систем

и получить качественные или полуколичественные оценки поведения общей системы на разных уровнях физико-химического описания. Для геохимических систем с геологическим масштабом времени одним из таких способов ограничения является термодинамический подход. Расчеты химических и фазовых равновесий в так называемых мультисистемах дают как базу для понимания направлений геохимических процессов, так и конкретные количественные оценки вещественного состава, часто близкие к наблюдаемым. Эти расчеты проводятся на ЭВМ методом минимизации свободной энергии Гиббса всей системы или эквивалентным, но более "наглядным" методом совместного решения уравнений закона действующих масс [11, 25, 75, 174].

В основе таких расчетов лежат экспериментально и теоретически определяемые и согласованные термодинамические константы индивидуальных химических веществ в заданном интервале P - T -условий и определенные, часто приближенные способы описания термодинамических свойств фаз, составляющих систему (твердые растворы, растворы электролитов, газовые смеси), и межфазовых границ. Работы в этом направлении в последнее десятилетие интенсивно развиваются как в нашей стране, так и за рубежом. Построены ЭВМ-программы, с помощью которых можно рассчитать равновесные концентрации (активности) ионных и нейтральных компонентов водного раствора в контакте с набором минеральных фаз, причем число компонентов раствора и количество минералов может быть достаточно велико.

Этот подход является очень плодотворным. Он позволяет проводить "машинные эксперименты" и строить идеальные системы вода-порода в соответствии с любыми гидрогеохимическими критериями и классификациями. Достоверность расчетных составов зависит главным образом от надежности вводимых в ЭВМ термохимических данных, точность многих из которых при повышенных температурах и давлениях пока оставляет желать лучшего. Тем не менее обоснование метода, алгоритм расчетов, а следовательно, и возможности в настоящее время достигли очень высокого уровня.

Однако для геохимических приложений, для простых полуколичественных оценок компьютерный метод физико-химического моделирования пока неудобен, лишен наглядности и просто мало практичен.

Известно, что хорошо зарекомендовавшие себя методы геохимической геотермометрии основаны на простых температурных зависимостях отношений концентраций ионов в гидротермальном растворе или абсолютной концентрации SiO_2 . Чтобы оценить температуру, при которой раствор данного состава находится в равновесии с породой, не обязательно в каждом конкретном случае решать общую задачу со всем набором минеральных фаз. Существует ряд эмпирических и полуэмпирических вполне обоснованных соотношений (геотермометров), по которым с удовлетворительной точностью оценивается температура равновесия воды с породой в гидротермальных условиях, как правило, при температурах выше 150°C и pH, близких к нейтральным. Безусловно, из этих правил бывают исключения, но исключения связаны или с присутствием в равновесной зоне преобладающего набора минералов, растворимость и состав которых отличаются от "средних" породообразующих, или взаимодействие вода-по-

рода происходит при большом парциальном давлении растворенных в воде газов, например CO_2 [116, 118], и при низких температурах. В таком случае проблема становится интересной и для постановки ее как задачи физико-химического моделирования, поскольку из общих соображений часто бывает трудно выявить основные факторы, контролирующие поведение наблюдаемых в растворе компонентов.

Сказанное относится и к геотермальным газам. Число основных геотермальных газов невелико. Независимо от общего состава полной системы газ-вода-порода, если система равновесна или близка к равновесию, соотношения между отдельными компонентами будут подчиняться закону действующих масс, а концентрации в различных фазах определяться P - T -зависимостью констант распределения. Если газовые компоненты находятся в равновесии с водой и породой, то следует ожидать, что простые отношения концентраций (парциальных давлений) газовых компонентов или их абсолютные концентрации (парциальные давления) будут зависеть только от наличия в породе определенных минеральных ассоциаций, температуры и давления в зоне равновесия. То есть можно предположить, что равновесные геотермальные системы закрыты по отношению к геотермальным газам, вернее к тем из них, которые могут участвовать в химических взаимодействиях с водой и породой.

Поэтому ниже мы рассмотрим связи между отдельными газовыми компонентами, их равновесные отношения в водном растворе и двухфазной пароводяной смеси в форме простых реакций, константы равновесия которых более или менее надежно определены для гидротермальных P - T -условий.

РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВ В ДВУХФАЗНОЙ ПАРОВОДЯНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим произвольную реакцию в газовой фазе $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$, где m, n, p, q — стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия реакции

$$K = f_C^p f_D^q / f_A^m f_B^n \quad (3.1)$$

подчиняется универсальной температурной зависимости

$$\ln K = -\Delta G(T)/RT. \quad (3.2)$$

Изменение свободной энергии реакции ΔG от температуры определяется по стандартным правилам [39] из термодимических данных для отдельных компонентов. Летучести газов определяются как мера отклонения их от идеальных:

$$f_i = \gamma_i P_i, \quad (3.3)$$

а коэффициенты летучести γ_i являются функциями давления и температуры. Для большого числа индивидуальных газов значения коэффициентов летучести затабулированы в широком интервале давлений и температур, и для них имеются простые интерполяционные формулы [48]. Парциальные давления в идеальной смеси газов пропорциональны мольным долям компонентов и общему давлению:

$$P_i = x_i P_0. \quad (3.4)$$

После подстановки (3.3) и (3.4) в выражение для константы равновесия (3.1) перегруппируем все члены таким образом, чтобы слева находились измеряемые величины — мольные доли компонентов, а справа — общее давление и величины, для которых известна температурная зависимость:

$$x_C^p x_D^q / x_A^m x_B^n = K [\gamma_A^m \gamma_B^n / \gamma_C^p \gamma_D^q] p_0^{m+n-p-q}. \quad (3.5)$$

В таком виде уравнение (3.5) может служить основой для расчета равновесного состава газовой смеси.

В геотермальном флюиде свободная газовая фаза представлена в основном (как правило, более чем на 99%) водяным паром. Если водяной пар находится в фазовом равновесии с жидкой водой, то газовые компоненты распределены между водой и паром в соответствии с коэффициентами распределения $B_i = x_{i,п} / x_{i,в}$. После подстановки этого выражения в уравнение (3.5) для равновесных концентраций газов, полностью растворенных в воде, получаем

$$x_{C,в}^p x_{D,в}^q / x_{A,в}^m x_{B,в}^n = K [\gamma_A^m \gamma_B^n / \gamma_C^p \gamma_D^q] [B_A^m B_B^n / B_C^p B_D^q] p^{m+n-p-q} \quad (3.6)$$

или в краткой записи

$$K_{x,в} = K K_\gamma^{-1} K_B^{-1} p_0^{m+n-p-q}. \quad (3.7)$$

Это же уравнение более строго можно получить, исходя из того, что изменение химического потенциала газового компонента при переходе в раствор (при соответствующем выборе стандартного состояния) равно $RT \ln B_i$, а в равновесии химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны.

Итак, для равновесного состава реагирующих компонентов в газовой фазе справедливо уравнение (3.5), а для газов, полностью растворенных в воде, — уравнение (3.6). Химическое равновесие в двухфазном, пароводяном геотермальном флюиде должно рассматриваться с учетом фазового равновесия вода–пар, и в выражение для равновесных концентраций должна входить массовая доля пара или энтальпии двухфазного флюида. Подставив в уравнение (3.5) уже не раз приводившееся выражение для мольной доли газового компонента в двухфазной среде $x_{i,0} = x_{i,в} (B_i Y - Y + 1) = x_{i,в} D_i = x_{i,п} D_i / B_i$, получим

$$K_{x,0} = K K_\gamma^{-1} K_B^{-1} K_D p_0^{m+n-p-q}. \quad (3.8)$$

Это наиболее общее уравнение, которое при $Y = 1$, т.е. для гомогенной газовой (паровой) фазы, переходит в уравнение (3.5), а при $Y = 0$ — для газов, полностью растворенных в воде, — в уравнение (3.6).

“МЕТАНОВОЕ” И “АММИАЧНОЕ” РАВНОВЕСИЯ

Равновесие $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ связывает концентрации наиболее легко аналитически определяемых компонентов геотермальных газов — водорода, метана и CO_2 . Константа этого равновесия в интервале температур 100–400 °С достаточно хорошо описывается температурной функ-

Т а б л и ц а 7
Кoeffициенты летучести CO_2 , CH_4 , H_2 и H_2S
при давлении 10 МПа (по [48])

Газ	Температура, °С					
	100	150	200	250	300	350
CO_2	0,835	0,903	0,942	0,952	0,965	0,979
CH_4	0,94	0,98	0,993	1,018	1,027	1,030
H_2	1,046	1,040	1,050	1,038	1,053	1,033
H_2S	—	—	—	—	0,945	0,956

цией [126]

$$\lg K_C = -10,76 + 9323/T. \quad (3.9)$$

Неясно, каким образом может установиться это равновесие в гидротермальных условиях и устанавливается ли оно на самом деле, но результаты измерений газового состава флюидов из скважин многих высокотемпературных геотермальных систем показывают, что концентрации CO_2 , CH_4 и H_2 близки к равновесным при температурах и давлениях, измеряемых в продуктивных зонах. К проблеме установления равновесия в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{—CH}_4\text{—H}_2\text{O}$ мы еще вернемся при рассмотрении изотопных отношений компонентов геотермальных флюидов. Кроме того, ниже будет показано, что в ряде случаев концентрации метана значительно отличаются от равновесных, несмотря на кажущуюся близость к равновесию всей системы C—H—O в целом. Из примера же будет ясно, как отличаются равновесные концентрации газовых компонентов в зависимости от фазового состояния флюида.

Итак,

$$K_C = f_{\text{CH}_4} f_{\text{H}_2\text{O}}^2 / f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^4. \quad (3.9)$$

Значения коэффициентов летучести CH_4 , H_2 и CO_2 в интервале 100–350 °С приведены в табл.7. Видно, что γ_i близки к единице, и, следовательно, летучести этих компонентов можно заменить парциальными давлениями. Для простоты положим, что $f_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$, тогда

$$K_C = P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4. \quad (3.10)$$

В паровой фазе $P_i = x_{i,\text{п}} P_0 = x_{i,\text{п}} P_{\text{H}_2\text{O}}$,

$$K_C = (x_{\text{CH}_4,\text{п}} P_{\text{H}_2\text{O}}^2) / (x_{\text{CO}_2,\text{п}} x_{\text{H}_2,\text{п}}^4 P_{\text{H}_2\text{O}}^4). \quad (3.11)$$

Подставив в это выражение температурную функцию для давления насыщенного пара $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,51 - 2048/T$, получим

$$\lg K_C = 0,26 + 5227/T. \quad (3.12)$$

Это выражение связывает равновесные концентрации компонентов в паровой фазе при давлении насыщенного водяного пара в том случае, если общее количество газа мало — менее нескольких мольных процентов. Если

это не так, то следующим приближением будет представление общего давления как суммы давлений водяного пара и углекислого газа: $P_0 = P_{H_2O} + P_{CO_2}$, т.е., как мы показывали выше,

$$P_0 = P_{H_2O} / (1 - x_{CO_2, п}). \quad (3.13)$$

Равновесные концентрации в этом случае определяются более сложным уравнением

$$\lg [x_{CH_4, п} / [x_{CO_2, п} (1 - x_{CO_2, п})^4 x_{H_2, п}^4]] = 0,26 - 5227/T. \quad (3.14)$$

В общем случае вместо $x_{CO_2, п}$ следует подставить величину общего газосодержания, выраженную в мольных долях, т.е. $G_{п} = \sum x_{i, п}$. Для газов, растворенных в воде, $x_{i, в} = x_{i, п} / B_i$, поэтому уравнение (3.11) переходит в уравнение

$$\lg K_{C, в} = \lg K_C + 2 \lg P_{H_2O} + \lg \frac{B_{CH_4}}{B_{CO_2} B_{H_2}^4}. \quad (3.15)$$

Подставляя вместо B_i их температурные зависимости из табл. 4, получаем окончательное выражение для температурной зависимости концентрационной константы равновесия системы $CO_2 - H_2 - CH_4 - H_2O$ для газов, полностью растворенных в воде:

$$\lg K_{C, в} = -37,83 + 0,0423 T + 5227/T. \quad (3.16)$$

Это уравнение справедливо при малом общем газосодержании. Если газосодержание велико, то величина $K_{C, в}$ содержит еще один множитель: $(1 - \sum B_i x_{i, в})^{-4}$, но решение этого уравнения относительно T нужно искать методом последовательных приближений или графически.

Для равновесной пароводяной смеси справедливо уравнение (3.8), которое в данном конкретном случае принимает вид (для малого газосодержания)

$$\begin{aligned} \lg [x_{CH_4, 0} / x_{CO_2, 0} x_{H_2O}^4] &= \lg K_C + 2 \lg P_{H_2O} + \lg \frac{B_{CH_4}}{B_{CO_2} B_{H_2}^4} + \\ &+ \lg \frac{D_{CO_2} D_{H_2}^4}{D_{CH_4}}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

С учетом известных температурных зависимостей

$$\begin{aligned} \lg K_{C, 0} &= 0,26 + 5227/T - 4 \lg \left[Y + \frac{1 - Y}{B_{H_2}} \right] - \lg \left[Y + \frac{1 - Y}{B_{CO_2}} \right] + \\ &+ \lg \left[Y + \frac{1 - Y}{B_{CH_4}} \right]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

При больших газосодержаниях в правой части нужно прибавить $4 \lg [1 - \sum x_{i, 0} (B_i / D_i)]$. Следовательно, если для газов в гомогенных условиях, растворенных в воде или находящихся в паровой фазе, при малых газосодержаниях уравнения для концентрационных констант равновесия могут

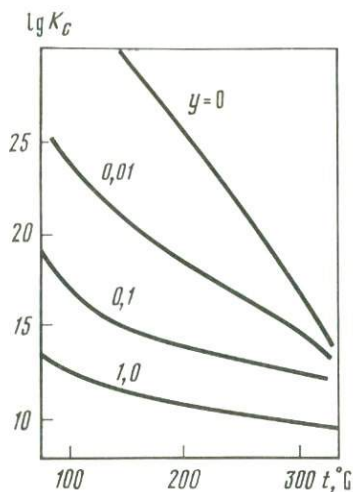


Рис. 15. Зависимость концентрационной константы равновесия K_C от температуры при разных значениях величины паросодержания в зоне равновесия

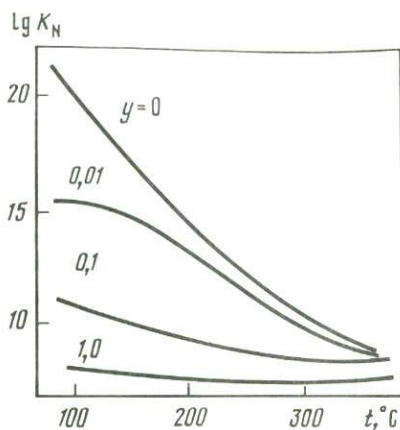


Рис. 16. Зависимость концентрационной константы равновесия K_N от температуры при разных значениях величины паросодержания в зоне равновесия

быть решены относительно температуры, то в общем случае равновесной пароводяной смеси уравнение содержит еще один параметр — массовое паросодержание в зоне равновесия. Для получения информации из этого уравнения необходимо априорное знание одного из параметров — доли пара или температуры.

Сказанное хорошо иллюстрирует график, приведенный на рис. 15, на котором показано семейство кривых температурной зависимости $\lg K_C$ при разных величинах массового паросодержания Y равновесной пароводно-газовой смеси.

Концентрации азота, водорода и аммиака могут быть связаны в геотермальном флюиде равновесием синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, константа которого зависит от температуры в интервале 100–400 °C [126]:

$$\lg K_N = -11,8 + 5400/T. \quad (3.19)$$

Синтез аммиака кинетически весьма затруднен и осуществляется в промышленности на специфических катализаторах, поэтому сомнительно, чтобы это равновесие имело место в геотермальном флюиде, т.е. в природных гидротермальных условиях. Запишем тем не менее выражения, связывающие концентрационную константу этого равновесия с температурой.

В паровой фазе при малом газосодержании

$$\lg K_{N,п} = \lg [x_{NH_3,п}^2 / x_{N_2,п} x_{H_2,п}^3] = \lg K_N + 2 \lg P_{H_2O} = -0,78 + 1304/T. \quad (3.20)$$

При большом газосодержании ($P_0 = P_{H_2O} + \Sigma P_i$)

$$\lg K_{N,п} = -0,78 + 1304/T + 2 \lg(1 - G)^2. \quad (3.21)$$

В водном растворе при малом газосодержании

$$\lg K_{N,в} = \lg K_N + 2 \lg P_{H_2O} - 2 \lg \frac{B_{NH_3}^2}{B_{N_2} B_{H_2}^3} = 35,29 - 0,05041T + 1304/T. \quad (3.22)$$

При большом газосодержании

$$\lg K_{N,в} = 35,29 - 0,05041T + 1304/T + 2 \lg [1 - \sum x_{i,в} B_i]. \quad (3.23)$$

В двухфазном геотермальном флюиде

$$\lg K_{N,O} = -0,78 + 1304/T + 2 \lg \left[Y + \frac{1-Y}{B_{NH_3}} \right] - \lg \left[Y + \frac{1-Y}{B_{N_2}} \right] - 3 \lg \left[Y + \frac{1-Y}{B_{H_2}} \right] + 2 \lg [1 - \sum x_{i,0} (B_i/D_i)]. \quad (3.24)$$

График этой температурной зависимости для случая малого газосодержания при различных значениях массовой доли пара приведен на рис. 16.

РАВНОВЕСИЕ $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ И БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Равновесие термического разложения воды на водород и кислород определяется летучестью свободного кислорода

$$K_B = f_{H_2}^2 f_{O_2} / f_{H_2O}^2. \quad (3.25)$$

Константа этого равновесия зависит от температуры следующим образом:

$$\lg K_B = 5,304 - 25\,552/T. \quad (3.26)$$

При малых газосодержаниях концентрация водорода в равновесном двухфазном флюиде будет определяться соотношением

$$x_{H_2,O} = K_B^{1/2} \left[Y + \frac{1-Y}{B_{H_2}} \right] f_{O_2}^{-1/2}. \quad (3.27)$$

В паровой фазе ($Y = 1$)

$$\lg x_{H_2,п} = 2,652 - 12\,776/T - \frac{1}{2} \lg f_{O_2}. \quad (3.28)$$

В водном растворе ($Y = 0$)

$$\lg x_{H_2,в} = -4,76 + 0,01403T - 25\,552/T - \frac{1}{2} \lg f_{O_2}. \quad (3.29)$$

Итак, если бы температурную зависимость летучести кислорода можно было бы определить каким-то независимым способом, мы имели бы в результате однозначную зависимость концентрации (парциального давления) водорода в геотермальном флюиде (безусловно, при наличии равновесия).

Если в последнее уравнение подставить разумные значения температуры и наблюдаемые концентрации водорода, окажется, что величина f_{O_2} очень мала, порядка 10^{-40} бар. Несмотря на исчезающую малость, эта величина имеет вполне реальный физико-химический смысл, в некотором роде

аналогичный смысл величины рН раствора электролита, и точно так же в определенных условиях доступна непосредственному измерению с помощью достаточно простого устройства.

Работа такого устройства на природных объектах была впервые продемонстрирована Фудали [119] при измерениях f_{O_2} искусственных расплавов изверженных пород. Сато и Райт [181] измеряли f_{O_2} непосредственно в теле изливающегося лавового потока. Устройство представляет собой мембранную электролитическую ячейку, состоящую из оксида циркония и платинового электрода, регистрируемый ток между которыми чрезвычайно чувствителен к парциальному давлению кислорода, причем в очень большом интервале изменения этой величины (подробнее см. [81]). В упомянутых работах были получены значения f_{O_2} в интервале 10^{-8} – 10^{-15} бар для лав различного состава и температур 800–1200 °С. Оказалось возможным построить график температурной зависимости f_{O_2} и выяснить, что он близок к графикам зависимостей, которые получаются для реакций окисления железосодержащих минералов, в частности фаялита:



Эта система известна в петрологии под названием буфера f_{O_2} кварц–магнетит–фаялит (QMF).

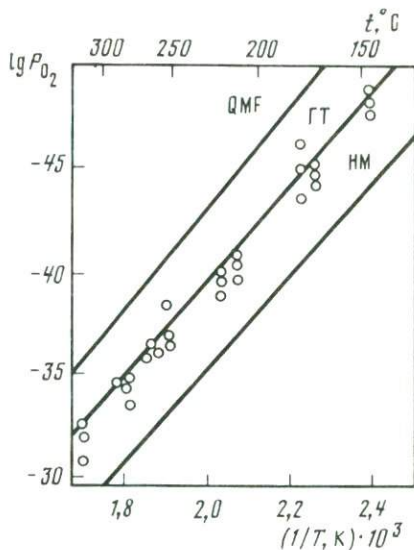
Простые оценки f_{O_2} из наблюдаемого состава "магматических" газов, т.е. газов, отобранных из изливающихся лавовых потоков или лавовых озер, например, по реакции окисления СО до СО₂ или той же самой реакции термического разложения воды, показывают, что рассчитанные и измеренные значения f_{O_2} близки. Другими словами, магматические газы оказываются равновесными между собой и породой, а окислительно-восстановительная обстановка, которая характеризуется величиной f_{O_2} , задается не газовой фазой, а расплавом, выступающим в данном случае в роли буфера в том самом значении, которое определяется в аналитической химии растворов. То есть изменение в широких пределах состава газа, общего газосодержания расплава, в некоторых пределах и состава самого расплава не изменяют величины f_{O_2} , которая при данной температуре зависит только от наличия или отсутствия в составе силикатного расплава соединений железа переменной валентности.

Буферные системы, поддерживающие заданные значения f_{O_2} или летучести других компонентов (f_{H_2} , f_{S_2} и т.д.), широко используются в экспериментальной минералогии и петрологии [24]. Кишима и Сакаи [149] проводили калибровку буферов f_{O_2} гематит–магнетит, кварц–фаялит–магнетит и никель–никель оксид, находящихся в контакте с водой при температурах от 300 до 500 °С, изменяя концентрацию растворенного в воде водорода. Равновесие при 300 °С независимо от давления устанавливалось за время не более 3 сут. Это означает, что с точки зрения геологических масштабов времени окислительно-восстановительное равновесие в гидротермальных условиях устанавливается практически мгновенно.

Является ли система геотермальный флюид–порода буфером? По-видимому, в самом широком смысле – нет. Все зависит от состава породы, отношения флюид/порода, которые при одних и тех же P – T -условиях в недрах геотермальных систем могут варьировать в широких пределах.

Рис. 17. Калибровочный график зависимости парциального давления кислорода в геотермальных резервуарах от обратной абсолютной температуры [106]

Показаны также линии буферов f_{O_2} QFM и HM



Тем не менее большинство исследованных геотермальных систем устроено таким образом, что если отложить на графике измеренные или оцененные каким-то образом величины $\lg f_{O_2}$ от обратной абсолютной температуры, замеренной в недрах системы, то получится с хорошей точностью прямая линия. На рис. 17 показан этот график, построенный Д'Аморе и Паники [106] по данным для исследованных геотермальных систем с известной максимальной температурой продуктивных зон. Величина f_{O_2} рассчитывалась по газовому составу флюида, главным образом по концентрации водорода и общему газосодержанию. Прямая описывается уравнением

$$\lg f_{O_2} = 5,29 - 22\,512/T, \quad (3.31)$$

которое и является приближенным выражением для "универсального" гидротермального буфера f_{O_2} . Для сравнения на рис. 17 показаны и температурные зависимости буферов гематит-магнетит (НМ) и кварц-магнетит-фаялит (QFM), для которых справедливы следующие приближения:

$$\lg f_{O_2} = 9,00 - 25\,738/T, \quad (3.31)$$

$$\lg f_{O_2} = 14,41 - 24\,912/T. \quad (3.31a)$$

Следует отметить, что вид этой эмпирической зависимости, которую мы назовем "гидротермальным буфером f_{O_2} ", почти не зависит от типа геотермальной системы, минерализации флюида и состава вмещающих пород. Исключение, может быть, представляют "водородные" флюиды исландской геотермальной системы Намафьядль, для которых, как мы увидим ниже, рассчитанные значения f_{O_2} ближе к значениям, задаваемым буфером QMF.

Определив таким образом эмпирический геотермальный буфер f_{O_2} , вернемся к равновесию термического разложения воды. Заменяв летучесть водорода на его парциальное давление и подставив в выражение

$$\lg P_{H_2} = \frac{1}{2} \lg K_v + \lg P_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg f_{O_2} \quad (3.32)$$

известные температурные функции, включая выражение (3.31) для $\lg f_{O_2}$, получим соотношение, справедливое для геотермальной системы любого типа — водной, паровой или двухфазной — при давлении, равном

давлению насыщенного пара:

$$\lg P_{H_2} = 5,52 - 3568/T. \quad (3.33)$$

Переход к концентрациям легко осуществить по уже известным правилам для парового, водного или двухфазного флюида.

Таким образом, мы получили полуэмпирический "водородный геотермометр", основанный на предположении о равновесии термического разложения воды в недрах геотермальной системы, с одной стороны, и на опытных данных по температурной зависимости f_{O_2} — с другой. Прежде чем проверить показания этого геотермометра, попытаемся вывести подобные простые соотношения, простые температурные функции для парциальных давлений других геотермальных газов, используя тот же подход: комбинацию известной температурной зависимости для константы равновесия реакций с участием одного из газовых компонентов и эмпирическую температурную зависимость для активности или отношения активностей других независимых компонентов равновесия. При этом нам придется рассмотреть равновесия, включающие взаимодействия геотермального флюида с породой, вернее, с некоторыми минералами геотермальных коллекторов, присутствие которых может контролировать как парциальное давление кислорода, так и парциальные давления основных компонентов геотермальных газов — углекислоты и сероводорода.

Глава 4

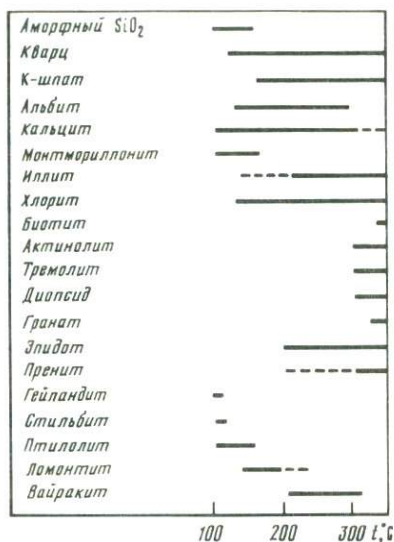
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛЮИД—ПОРОДА И РАВНОВЕСИЯ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Основным процессом, определяющим распределение минералов в геотермальном коллекторе и концентрации растворенных компонентов геотермального флюида, является постепенное превращение термодинамически нестабильных первичных минеральных фаз в устойчивые ассоциации:

нестабильные первичные минералы	гидротермальные условия	стабильные вторичные минералы
	→	

Это сложный комплексный процесс, включающий перекристаллизацию, растворение и осаждение, — все, что вкладывается в понятие гидротермального изменения породы. Состав конечных продуктов гидротермального изменения определяется многими факторами, главными из которых являются температура и давление, состав воды, первоначальный состав породы, возраст системы, скорости потоков, проницаемость пород и ее тип (поровая или трещинная). Концентрации и парциальные давления CO_2 и H_2S также играют важную роль в контроле типа вторичной минерализации.

Рис. 18. Обобщенная диаграмма вторичных алюмосиликатных минералов с температурными интервалами, в которых эти минералы встречаются наиболее часто (по [140])



Большинство геотермальных полей характеризуется определенной зональностью гидротермальных изменений пород, отражающей изменение физико-химических условий и свойств геотермального коллектора. Обычной является поверхностная зона аргиллизации, возникающая за счет кислых растворов, образованных при поверхностном окислении геотермального сероводорода до сульфата. Каолин, алунит, сера и гипс — типичные минералы такой поверхностной обработки пород кислыми растворами. Некоторые геотермальные системы характеризуются достаточно глубокими зонами аргиллизации; это зависит от кислотности геотермального флюида и гидрогеологических особенностей района.

На более глубоких уровнях контакта пород с водным геотермальным флюидом при высоких температурах, как правило, развивается пропилитизация. В верхних частях пропилитизованных зон характерны цеолиты и монтмориллониты. Гидротермальному минералообразованию во всех его аспектах посвящено множество работ. Тщательные и подробные исследования пород из глубоких скважин Паужетского, Больше-Банного, Паратунского месторождений горячих вод на Камчатке и месторождения Горячий Пляж на о-ве Кунашир выполнены С.И. Набоко [36, 37], Ю.П. Трухиным и В.В. Петровой [71] и многими другими (см., например, [95]). В обзоре зарубежных работ Хенли и Эллиса [140] построена обобщенная диаграмма, связывающая реально обнаруженные вторичные гидротермальные минералы и температурные интервалы их присутствия по данным изучения кернов практически всех разбуренных геотермальных систем мира (рис. 18).

Ясно, что система флюид—порода является динамической, состав минеральных фаз и раствора, кроме правил, задаваемых термодинамикой, определяется скоростью растворения первичных минералов, кинетикой осаждения вторичных минералов, величинами градиентов температуры и давления. Свидетельством тому может служить зональность многих вторичных минералов, связанная в основном с изменением соотношения скоростей растворения—осаждения за время жизни геотермальной системы. Особенно эти эффекты заметны при низких температурах. Такая композиционная неоднородность, а также неполное растворение первичных фаз данного объема породы геотермального коллектора приводит к тому, что число минеральных фаз может быть слишком большим, больше, чем это следует из правила фаз при данном составе системы [127].

Тем не менее, основываясь на результатах многочисленных экспериментов по взаимодействию алюмосиликатов с водой при повышенных

температурах, можно предположить, что в зонах не слишком интенсивного водообмена при температурах выше 200 °С наиболее вероятной будет равновесная ассоциация вторичных минералов, а геотермальный раствор будет насыщен по отношению к этим минералам. Проверить это можно лишь сравнив результаты расчетов равновесий с наблюдаемыми в природе закономерностями. Для проведения же термодинамических расчетов следует иметь надежные термохимические константы для всех участвующих в равновесии компонентов и фаз. В настоящее время такие расчеты в значительной степени облегчены благодаря обширным сводкам термодинамических данных [25, 39, 137, 139]. Эти данные непрерывно уточняются, дополняются и широко используются при расчетах свойств конкретных систем.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ ОБСТАНОВКУ

Эмпирическое соотношение, полученное Д'Аморе и др. [106] для летучести кислорода в геотермальных системах, $\lg f_{O_2} = 5,29 - 22512/T$ требует хотя бы качественного обоснования. Расчет f_{O_2} проводился во многих работах Хельгессона и др. (см., например, [139]) для различных минеральных ассоциаций и температурных интервалов, но, как правило, для высоких температур — 350 °С и выше. Специально обоснованию существования кислородного гидротермального буфера была посвящена недавняя работа Д'Аморе и Гьянелли [108]. Задача оказалась сложной, а решений много — неопределенных и неоднозначных. Неопределенность связана в основном с ненадежностью термохимических данных для ряда минералов, в том числе и со способом описания активностей компонентов твердых растворов, представляющих фазы переменного состава, таких, как эпидот, хлорит, глинистые минералы и др. Неоднозначность выразилась в том, что различные, казалось бы вполне реальные ассоциации минералов давали значительно отличающиеся величины парциальных давлений кислорода: или слишком окислительную, или нереально восстановительную обстановку по сравнению с наблюдаемыми составами геотермального флюида. Ассоциации минералов выбирались таким образом, чтобы система уравнений для констант равновесия была замкнутой, т.е. чтобы она имела решение относительно равновесных активностей компонентов флюида и компонентов твердых растворов. Причем многие из выбранных ассоциаций, как отмечают авторы работы [108], в том числе и те из них, которые дают удовлетворительные с точки зрения опыта значения f_{O_2} , не являются реально обнаруживаемыми в ядрах скважин, хотя составляющие их минералы отдельно или в других ассоциациях встречаются в данных температурных условиях повсеместно.

В качестве примера рассмотрим следующую совокупность минералов, которая при определенных допущениях дает в равновесии с водным флюидом "удовлетворительную" зависимость f_{O_2} от температуры: калиевый полевой шпат—альбит—пирит—эпидот—хлорит—кварц—амфибол. Расчет, термодинамические константы для которого взяты в основном из сводки Хельгессона [137], проведен на ЭВМ.

Предполагается, что водный раствор насыщен по отношению к кварцу, т.е. активность SiO_2 (раствор) определяется только температурой.

Реакции гидролиза для каждого из минералов приводят к набору уравнений:

1. $\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 13\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$;
эпидот (пистацит)
2. $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 13\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$;
эпидот (клиноцоизит)
3. $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
К-полевой шпат
4. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
альбит
5. $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$;
хлорит (клинохлор)
6. $\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$;
хлорит (дафнит)
7. $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 8\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.
амфибол (тремолит)

Соответствующий набор уравнений закона действующих масс выглядит таким образом:

1. $\lg K_1 = 2\lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} + \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} + 2\lg \frac{a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} - \lg a_{\text{пист}};$
2. $\lg K_2 = 2\lg (a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) + 3\lg (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) - \lg a_{\text{клиноц}};$
3. $\lg K_3 = \lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}) + \lg (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3);$
4. $\lg K_4 = \lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}) + \lg (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3);$
5. $\lg K_5 = 5\lg (a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) + 2\lg (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) - \lg a_{\text{кхл}};$
6. $\lg K_6 = 5\lg (a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) + 2\lg (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) - \lg a_{\text{дафн}};$
7. $\lg K_7 = 5\lg (a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) + 2\lg (a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) - 2\lg a_{\text{трем}}.$

При расчете предполагалось, что эпидот представляет собой твердый раствор пистацита и клиноцоизита с мольной долей пистацита 0,275 (это близко к среднему значению, измеренному для эпидотов Лардерелло). Активность компонентов твердого раствора эпидота рассчитана методом, предложенным в [90]. Хлорит рассматривается как эквимольный твердый раствор 14А-клинохлора и 14А-дафнита, причем авторам самим пришлось провести оценку свободной энергии образования дафнита экстраполяцией известной серии значений ΔG^0 для хлоритов различного состава [199]. Амфибол был представлен твердым раствором тремолита и ферротремолита с мольной долей тремолита 0,5.

Т а б л и ц а 8

Значения летучести кислорода
для некоторых равновесных минеральных ассоциаций + вода
при различных температурах (по [108])

Минеральная ассоциация	Температура, °С				
	150	200	250	300	350
Гематит–магнетит–пирит	-46,9	-40,5	-35,3	-31,0	-27,4
C + O ₂ = CO ₂ (P _{CO₂} = 0,01 бар)	-50,7	-45,6	-41,4	-38,0	-35,1
Клиноцоизит–эпидот–хлорит–альбит–К-шпат–аннит–тремолит–кварц–пирит–Fe	-48,9	-42,2	-37,2	-32,0	-28,0
Эпидот–хлорит–дафнит–пренит–тремолит–кварц–пирит–Fe	-48,9	-43,6	-39,6	-35,8	-32,9
Клиноцоизит–эпидот–К-шпат–пренит–аннит–кварц–пирит–Fe	-48,8	-43,6	-39,3	-35,9	-33,0
Кальцит–пирит–ангидрит–каолинит–кварц–дафнит–Fe (P _{CO₂} = 0,1 бар)	-44,7	-39,6	-35,4	-32,0	-29,2
(То же с P _{CO₂} = 0,01 бар)	-45,2	-40,1	-36,0	-32,6	-29,7
По формуле (3.31)	-47,9	-42,3	-37,8	-34,0	-30,8

П р и м е ч а н и е. Символ Fe означает равновесие между Fe²⁺ и Fe³⁺ в растворе согласно реакции (4.1).

Таким образом, семь уравнений 1–7 содержат семь неизвестных: $\lg(a_{\text{K}}/a_{\text{H}^+})$, $\lg(a_{\text{Na}}/a_{\text{H}^+})$, $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+})$, $\lg(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$, $\lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3)$, $\lg(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$, $\lg(a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3)$, поскольку концентрация SiO₂ определяется только температурой. Из отношений между Fe³⁺ и Fe²⁺ можно рассчитать летучесть кислорода:



Для $\lg f_{\text{O}_2}$ имеем

$$\lg f_{\text{O}_2} = 4 \left[\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} - \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right] - \frac{1}{4} \lg K_{4.1}. \quad (4.2)$$

Подобного типа расчеты были проведены для различных минеральных ассоциаций, включающих слюды, амфиболы, эпидот, кальцит, ангидрит, оксиды и сульфаты железа. Некоторые комбинации давали значения f_{O_2} , заметно отличающиеся от рассчитанных из газового состава реальных геотермальных флюидов, но почти все они ложились в интервал между показаниями двух предельных буферов f_{O_2} : гематит–магнетит и кварц–магнетит–фаялит.

Ясное представление о результатах этих исследований дает табл. 8, в которой сведены результаты расчетов $\lg f_{\text{O}_2}$ для самых различных равновесных минеральных ассоциаций в интервале температур 150–350 °С вместе с эмпирическими значениями $\lg f_{\text{O}_2}$, вычисленными по уравнению (3.31).

Приведенный пример демонстрирует сложность и определенную условность термодинамических расчетов равновесного значения f_{O_2} для достаточно большого числа минеральных фаз, находящихся в равновесии с водным раствором. Тем не менее результаты расчета оказались обнадеживающими: они показали, что в принципе любая ассоциация, включающая железосодержащие минералы, находясь в равновесии с водой, может быть буфером летучести кислорода, а ближе всего к наблюдаемым значениям f_{O_2} оказываются буферные системы, содержащие наиболее часто встречающиеся вторичные минералы геотермальных коллекторов: кварц, калиевый полевой шпат, эпидот, хлорит, пирит.

РАВНОВЕСИЯ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород и сульфат-ион — главные компоненты серы в геотермальных флюидах с рН близким к нейтральному. Казалось бы, равновесие между этими формами серы должно контролировать их активности в геотермальном флюиде, однако простые оценочные расчеты показывают, что отношение $P_{H_2S}/a_{SO_4^{2-}}$ для большинства геотермальных систем отвечает значительно более окислительной обстановке, т.е. более высокому значению величины f_{O_2} , чем соотношения между другими окисленными и восстановленными компонентами флюида [116].

Действительно, рассмотрим равновесие



для константы которого довольно точно выполняется соотношение

$$\lg K = -36,4 + 48852/T. \quad (4.4)$$

Для отношения $a_{SO_4^{2-}}/a_{H_2S}$ имеем

$$\lg [a_{SO_4^{2-}}/a_{H_2S}] = \lg K + 2\lg f_{O_2} + 2pH. \quad (4.5)$$

Воспользуемся температурной функцией для гидротермального буфера f_{O_2} (3.31) и рассчитаем температурную зависимость отношения активностей сульфат/сероводород при нейтральном рН, характерном для большинства геотермальных систем. Заметим при этом, что нейтральный рН, при 25 °С равный 7, при 100 °С становится равным 6,13, а при 300 °С — около 5,7. При этих условиях для $\lg [a_{SO_4^{2-}}/a_{H_2S}]$ будем иметь: 100 °С (-3,6), 200 °С (-6,21) и 300 °С (-8,1). Наблюдаемые же, большей частью близкие к эквимолярным, отношения $[SO_4^{2-}]/[H_2S]$ в геотермальных флюидах отвечают величинам f_{O_2} , примерно на 3–5 порядков более высоким, чем равновесные. Эта аномалия частично объясняется склонностью сульфата к комплексообразованию при высоких температурах, а также тем, что сульфат-ион чрезвычайно мало реакционноспособен и может существовать в метастабильном состоянии даже в весьма восстановительной обстановке [116]. Быстрое восстановление сульфата осуществляется лишь в приповерхностных условиях сульфат-редуцирующими бактериями.

Следует отметить, что во флюидах очень высокотемпературных системах, таких, как Солтон-Си (США) [138], Палинпинон (Филиппины)

[148], температура в недрах которых превышает 300 °С, наблюдаются близкие к равновесным величины отношений $a_{\text{SO}_4^{2-}}/a_{\text{H}_2\text{S}}$.

В редких случаях, нетипичных для наиболее распространенных геотермальных систем, содержание сульфата и сероводорода может контролироваться присутствием элементарной серы:



При давлении насыщенного пара константа равновесия этой реакции, экспериментально изученной Эллисом и Гиггенбахом [122], а также в работах Рафальского [45, 46], меняется от $10^{-6,4}$ при 300 °С до $10^{-11,6}$ при 200 °С. Для чистой водно-серной системы при 250 °С равновесные концентрации H_2S и H_2SO_4 в воде соответственно составляют 0,03 и 0,01 моль. Близкие концентрации определены в кислых термальных растворах геотермальной системы Матсао (Тайвань), вмещающие породы которой в заметных количествах содержат расплавленную элементарную серу [97].

Подобная ситуация может наблюдаться в кратерах действующих вулканов, находящихся в стадии активной фумарольной деятельности, за счет высокотемпературного взаимодействия воды с богатыми серой кратерными отложениями.

Реакция термического разложения сероводорода



с константой равновесия

$$\lg K_S = -0,13 - 4395/T + 0,79 \lg T \quad (4.8)$$

позволяет оценить еще один термодинамический параметр геотермального флюида – летучесть серы, f_{S_2} . Если f_{S_2} является функцией только температуры, то по аналогии с водородом парциальное давление "гидротермального" сероводорода также может быть функцией только температуры. Расчет f_{S_2} с помощью реакции (4.7) по наблюдаемым значениям концентраций H_2S и H_2 в геотермальных флюидах исследованных геотермальных систем дает для температурной зависимости $\lg f_{\text{S}_2}$ приближенное выражение

$$\lg f_{\text{S}_2} = 8,38 - 11\,250/T. \quad (4.9)$$

На рис. 19 показан график с набором рассчитанных значений f_{S_2} , на котором, помимо данных работы [108], нанесены и точки для геотермальных флюидов некоторых систем Камчатки. Отсюда для температурной зависимости парциального давления сероводорода получаем, используя уже известную температурную функцию для водорода (уравнение (3.33)):

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 6,92 - 4543/T. \quad (4.10)$$

Температурная функция f_{S_2} , т.е. буфера летучести серы, так же как и f_{O_2} , может быть рассчитана для подходящей равновесной ассоциации минералов, включающей серосодержащие минералы – пирит, пирротин,

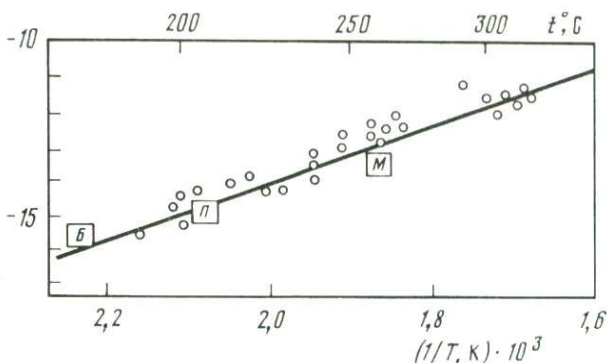


Рис. 19. Калибровочный график зависимости летучести серы в геотермальных резервуарах от обратной абсолютной температуры для высокотемпературных геотермальных систем (по [108])

Средние величины f_{S_2} для Камчатских систем: Б – Больше-Банная, П – Паужетская, М – Мутновская

ангидрит и др. В уже упоминавшейся работе [108] наилучшей, т.е. наиболее близкой к эмпирической функции (4.9), оказалась температурная зависимость $\lg f_{S_2}$ для ассоциации эпидот–К-шпат–пренит–аннит–кварц–пирит.

Гиггенбах [126] предлагает два простых равновесия



пирит пирротин



пирит магнетит

для оценки температурной зависимости отношений парциальных давлений водорода и сероводорода. Воспользуемся приведенными в работе [126] температурными функциями для констант равновесия этих реакций:

$$\lg K_{\text{PP}} = 4,94 - 2874/T, \quad (4.11)$$

$$\lg K_{\text{PM}} = 9,38 - 12\,090/T. \quad (4.12)$$

Кроме того, будем считать, что температурная функция для парциального давления водорода, записанная в виде уравнения (3.33), т.е. для эмпирического гидротермального буфера f_{O_2} , также является достаточно универсальной. Тогда если парциальное давление сероводорода контролируется одной из этих реакций, то

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 10,46 - 6442/T \quad (\text{пирит-пирротин}), \quad (4.13)$$

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 7,08 - 4570/T \quad (\text{пирит-магнетит}). \quad (4.14)$$

Эти температурные функции получены, как и для водорода, в предположении, что общее давление равно давлению насыщенного водяного пара.

Пирит – один из наиболее распространенных вторичных минералов гидротермально измененных пород. Пирротин встречается реже, а магнетит – весьма редко [36]. Анализ полей устойчивости этих минералов

в координатах $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} - \lg P_{\text{H}_2}$, проведенный в работе [127], показывает, что при температурах ниже 250°C поле устойчивости магнетита исчезает, пирротин устойчив только при достаточно высоких давлениях H_2S и H_2 , а поле устойчивости пирита отвечает весьма широким вариациям $P_{\text{H}_2\text{S}}$ и P_{H_2} , включающим и наиболее характерные для природных геотермальных систем величины. Поэтому наиболее универсальной, по-видимому, следует считать полуэмпирическую зависимость (4.10), полученную на основе рассчитанных из опыта величин f_{S_2} , справедливость которых подтверждена расчетом f_{S_2} по равновесию пирита с ассоциациями железосодержащих алюмосиликатов.

Арнорссон и др. [86] приводят пример расчета активности растворенного в водном геотермальном флюиде сероводорода в равновесии с ассоциацией: пирит–пирротин–гетит. Этот расчет дает приближенную температурную функцию

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 5,89 - 4260/T. \quad (4.15)$$

Равновесие сероводорода с набором минералов цоизит–пренит–ангидрит–гематит–кварц, расчет которого проведен в [86], дает более низкие значения $P_{\text{H}_2\text{S}}$:

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 4,92 - 4020/T. \quad (4.16)$$

Это пример расчетов равновесия в закрытой системе вода–ассоциация минералов без привлечения эмпирических данных.

На рис. 20 показаны все полученные выше температурные функции для парциального давления сероводорода. Несмотря на различные предположения о составе минеральных ассоциатов, контролирующих $P_{\text{H}_2\text{S}}$, эти температурные функции оказываются близкими, что является отражением специфических термодинамических свойств железосодержащих минералов. Ниже мы увидим, что эти функции близки и к той, которую можно построить по опытным данным.

По-видимому, не стоит придавать серьезного значения тому, для какой конкретно минеральной ассоциации получается наилучшее совпадение расчетных и эмпирических величин $P_{\text{H}_2\text{S}}$. Во-первых, надежность многих опытных аналитических данных, особенно для температур выше 300°C и ниже 100°C , пока невелика. Кроме того, расчетные величины также, как правило, имеют вполне определенную ошибку, зависящую, как мы уже говорили, от способа термодинамического описания минеральных фаз переменного состава и точности термохимических данных. И, наконец, вряд ли верно сопоставлять умозрительные равновесные минеральные парагенезисы с реальными природными, чаще всего неравновесными ассоциациями. То, что температурные функции равновесного парциального давления сероводорода близки между собой для разных модельных ассоциаций железосодержащих минералов, указывает на некий обобщенный механизм контроля $P_{\text{H}_2\text{S}}$, по-видимому, близкий к равновесному в широком интервале температур и осуществляемый всем набором реально присутствующих в природном геотермальном коллекторе Fe-содержащих минералов. Это тот же механизм, который контролирует

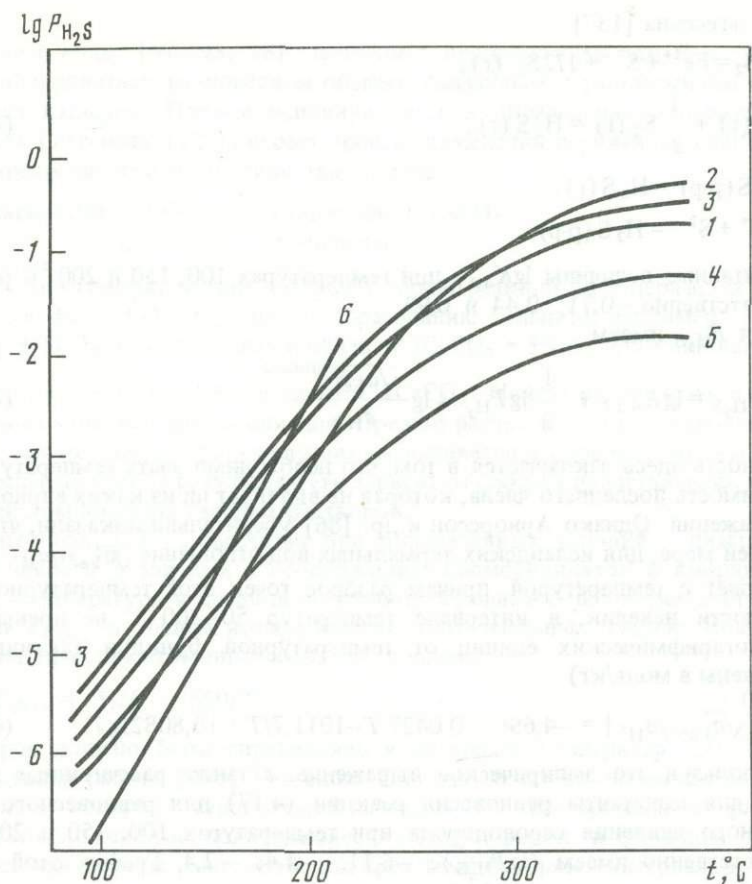


Рис. 20. Расчетные зависимости парциального давления сероводорода от температуры
 1 - $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 6,92 - 4543/T$ - по равновесию $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S} = \text{H}_2\text{S}$; 2 - $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 10,46 - 6442/T$ - по равновесию пирит-пирротин; 3 - $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 7,08 - 4570/T$ - по равновесию пирит-магнетит; 4 - $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 5,89 - 4260/T$ - по равновесию пирит-пирротин-гётит [86]; 5 - $\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 5,0 - 4020/T$ - по равновесию с ассоциацией цоизит-пренит-ангидрит-гематит-кварц [86]; 6 - по равновесию пирит- Fe^{2+} (p-p)

и парциальное давление водорода, т.е. окислительно-восстановительную обстановку, и точно так же обладает значительной буферной емкостью.

В заключение выведем еще одну температурную функцию для парциального давления сероводорода на основе равновесия, включающего из минеральных фаз только пирит:

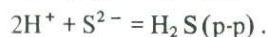
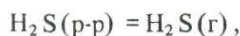
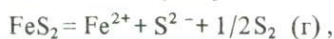


Константу равновесия этой реакции

$$K_{4.17} = (P_{\text{H}_2\text{S}}^2/P_{\text{H}_2}) (a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) \quad (4.18)$$

можно с достаточной точностью определить только до 200 °C по набору реакций, термодинамические данные для которых приведены в свод-

ке Хельгессона [137]:



Рассчитанные величины $\lg K_{4.17}$ при температурах 100, 150 и 200 °С равны соответственно -0,71; 0,44 и 0,93.

Для $P_{\text{H}_2\text{S}}$ имеем

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = \lg K_{4.17} + \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} - \lg \frac{\sqrt{a_{\text{Fe}^{2+}}}}{a_{\text{H}^+}}. \quad (4.20)$$

Сложность здесь заключается в том, что необходимо знать температурную зависимость последнего члена, которая не вытекает ни из каких априорных соображений. Однако Арнорссон и др. [86] убедительно показали, что, по крайней мере, для исландских термальных вод отношение $\sqrt{a_{\text{Fe}^{2+}}}/a_{\text{H}^+}$ строго падает с температурой, причем разброс точек этой температурной зависимости невелик, в интервале температур 50–300 °С не превышает 0,2 логарифмических единиц от температурной функции (активности выражены в моль/кг):

$$\lg [\sqrt{a_{\text{Fe}^{2+}}}/a_{\text{H}^+}] = -4,696 - 0,0427 T - 1011,7/T + 10,8082 \lg T. \quad (4.21)$$

Используя это эмпирическое выражение, а также рассчитанные величины для константы равновесия реакции (4.17) для равновесного парциального давления сероводорода при температурах 100, 150 и 200 °С, соответственно имеем ($\lg P_{\text{H}_2\text{S}}$): -6,11; -4,4; -2,4. График этой зависимости показан на рис. 20. Эта полуэмпирическая зависимость также лежит близко к уже полученным, в свою очередь подтверждая определенную "самостоятельность" железа в реакциях окисления–восстановления, независимо от состава минеральной матрицы.

РАВНОВЕСИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

О карбонатном равновесии, растворимости кальцита и CO_2 в широком интервале температур, давлений и составов флюида написано много работ, поэтому мы не будем повторяться, а рассмотрим здесь лишь те равновесия, которые непосредственно могут дать возможную температурную зависимость парциального давления CO_2 , не осложненную вторичными процессами, такими, как приповерхностное вскипание, дегазация, смешение геотермального флюида с водами другого состава и температуры и т.п.

Повсеместное развитие вторичного гидротермального кальцита в породах, слагающих геотермальные коллекторы, которое доказывается, в частности, наличием изотопного равновесия кислорода кальцита с кис-

лородом воды [67, 93, 98], позволяет предположить, что P_{CO_2} может контролироваться равновесием обмена, связанным с растворением—осаждением кальцита. Причем основную роль в образовании кальцита, как считает Гиггенбах [127], играет процесс изменения первичного плагиоклаза с превращением его в глинистые минералы:



Вообще говоря, можно построить серию реакций Са-содержащих минеральных фаз с CO_2 , ведущих к образованию кальцита, например: 3 гроссуляра + $5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2$ клиноцоизит + $5\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2$ или клиноцоизит + (эпидот)

+ $3\text{CO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 1\frac{1}{2}$ каолинит + 2CaCO_3 . Можно рассмотреть и более сложные минеральные ассоциации. Прямой расчет подобных равновесий на ЭВМ, так же как и в других случаях, осложняется неопределенностью состава реальных фаз, а результаты его зависят от способа представления активностей компонентов твердых растворов.

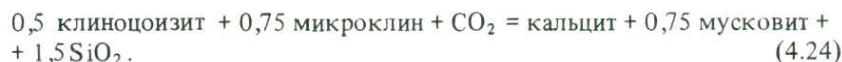
Гиггенбах [127], рассчитав при определенных условиях диаграммы устойчивости различных Са-содержащих алюмосиликатов в координатах P_{CO_2} —температура и сравнив полученные графики с наблюдаемыми значениями P_{CO_2} в недрах исследованных геотермальных систем Новой Зеландии, предложил эмпирическое соотношение

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 15,26 - 7850/T, \quad (4.22)$$

которое должно быть справедливо в интервале температур 200–300 °С. В недавней работе [130] Гиггенбах еще раз подробно останавливается на проблеме контроля парциального давления CO_2 в геотермальном флюиде. В предположении полного равновесия между породой и флюидом он выделяет три группы равновесий для трех температурных интервалов, позволяющих вывести теоретические температурные зависимости для P_{CO_2} . Для температур ниже 200 °С это реакция



Для температур 200–280 °С



А для более высоких температур равновесие



или



Таким образом получается линия сосуществования микроклин—иллит (на диаграмме в координатах P_{CO_2} —температура), которую можно описать простым выражением.

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -3,78 + 0,0168t. \quad (4.27)$$

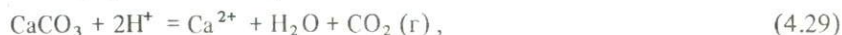
Эта линия значительно отличается в высоко- и низкотемпературных областях от зависимости (4.22), предложенной Гиггенбахом ранее, и более

или менее согласуется с эмпирической зависимостью, полученной для концентраций CO_2 в геотермальных растворах Исландии Арнорссоном и др. [87]:

$$\lg P_{\text{CO}_2} \approx 6,75 - 3576,8/T. \quad (4.28)$$

Причем Арнорссон и соавторы предлагают для обоснования своей эмпирической зависимости рассмотреть равновесные отношения в системе эпидот—пренит—кварц—кальцит.

Термодинамическое исследование системы $\text{K}_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{FeO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}—\text{CO}_2$ в связи с обоснованием наблюдаемых составов флюида и вторичной минерализации в недрах высокотемпературной системы Солтон—Си провели Бэрд и Нортон [91]. Вертикальная зональность вторичных изменений в песчаниках коллектора этой системы схематизируется следующим образом. До глубины ~ 1 км ($\leq 250^\circ\text{C}$) — хлорит-кальцитная зона, где наиболее характерны хлорит—иллит, кальцит и калиевый полевой шпат. В интервале 1—2 км ($250 \leq t \leq 360^\circ\text{C}$) — биотитная зона с характерными для нее биотитом, К-шпатом и амфиболами. Глубже 2 км ($> 360^\circ\text{C}$) — гранатовая зона: гранат, биотит и амфиболы. Во всех трех зонах присутствуют также альбит, кварц, пренит, сфен, эпидот. Кальцит пропадает во второй зоне при температурах выше 310°C . Расчет летучести CO_2 проводился по равновесию



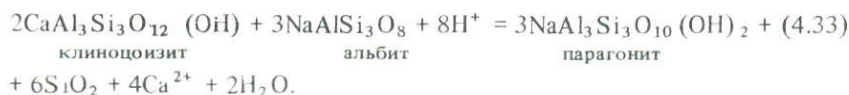
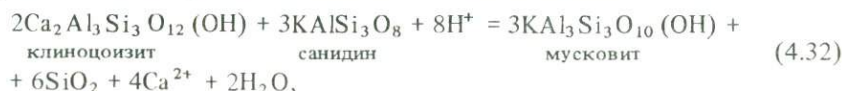
где кальцит — твердая фаза, $\text{CO}_2(\text{г})$ — газовая, а остальные компоненты растворены в воде. Для константы этого равновесия можно записать приближенную температурную функцию

$$\lg K = 7,77 + 548/T. \quad (4.30)$$

Из уравнения реакции следует, что

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \lg K + \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}}}. \quad (4.31)$$

Здесь вводится летучесть вместо парциального давления CO_2 , поскольку в высокоминерализованных термальных рассолах Солтон-Си (более 300 г/л) на растворимость CO_2 заметно влияет эффект высаливания, т.е. в расчет необходимо вводить коэффициент летучести CO_2 , равный отношению констант Генри в рассоле и чистой воде (γ_{CO_2} для рассола Солтон-Си составляет величину около 1,7). Для определения летучести CO_2 , следовательно, нужно знать температурную зависимость отношения $a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{Ca}^{2+}}$. Для определения этой зависимости Бэрдом и Нортоном был проведен расчет равновесия в системе эпидот—К-шпат—слюда—кварц с различным набором составов твердых растворов эпидота и слоистых силикатов:



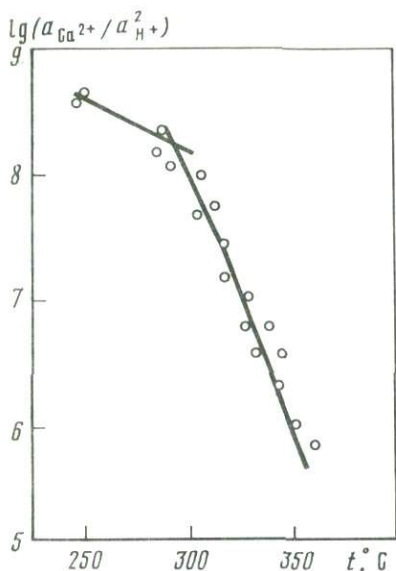


Рис. 21. Рассчитанные в [91] значения $\lg[a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2]$ в геотермальном флюиде, равновесном с набором минеральных фаз, характерных для различных температурных зон коллектора геотермальной системы Солтон-Си

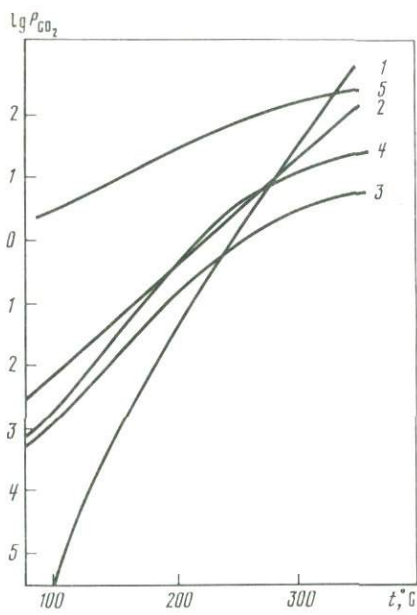


Рис. 22. Рассчитанные и эмпирические зависимости парциального давления CO_2 от температуры

1 - $\lg P_{CO_2} = 15,26 - 7850/T$ - эмпирическое соотношение Гиггенбаха [127]; 2 - $\lg P_{CO_2} = -3,78 + 0,0168 \cdot t(^{\circ}C)$ - интерполяция линии сосуществования микроклин-иллит [128]; 3 - $\lg P_{CO_2} = 6,75 - 3577/T$ - по равновесию эпидот-пренит-кварц-кальцит [86]; 4 - $\lg P_{CO_2} = 8,28 - 4084/T$ - по равновесию кальцит-вода с эмпирической функцией $\lg[a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2]$ Арнорссона и др. [86]; 5 - $\lg P_{CO_2} = 13,67 - 0,008T - 3970/T$ - по равновесию $C + O_2 = CO_2$ с ГТ-буфером f_{O_2}

Активности компонентов твердых растворов выбирались по данным о реально присутствующих минеральных фазах, и для температурной зависимости искомого отношения был получен график, изображенный на рис. 21. Вблизи $310^{\circ}C$ на графике имеется явный излом, что безусловно связано с исчезновением кальцита как Ca-содержащей фазы при высоких температурах и кислых pH, характерных для высокотемпературных зон коллектора. Благодаря этому излому равновесная летучесть CO_2 , которая для температур около $300^{\circ}C$ совпадает с измеренной и составляет величину 1–6 бар, резко возрастает и далее при более высоких температурах контролируется только температурой и концентрацией CO_2 в растворе, поскольку единственная твердая фаза, связывающая CO_2 –кальцит, исчезает. Другими словами, выше $310^{\circ}C$ давление CO_2 во флюиде Солтон-Си определяется только изначальным абсолютным содержанием CO_2 в общей системе флюид–порода (CO_2 , р-р + $CaCO_3$), а эта величина уже зависит от геологической истории района или наличия дополнительных глубинных источников CO_2 .

Интересным следствием этого расчета является еще одно важное обстоятельство. Арнорссон и соавторы [86] получили эмпирическую зависимость $a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{Ca}^{2+}}$ для термальных вод Исландии в широком интервале температур (50–250 °С). Эта зависимость для растворов, циркулирующих преимущественно в породах изначально основного (базальтового) состава, в высокотемпературной области (200–280 °С) очень хорошо согласуется с данными Бэрда и Нортон, "сшивается" в интервале 250–270 °С, несмотря на совершенно другой состав пород коллектора Солтон-Си. Это означает, что пока устойчив или существует кальцит в совокупности с Са-содержащими силикатами, зависимость парциального давления CO_2 от температуры должна быть достаточно универсальной для всех высокотемпературных геотермальных систем по крайней мере до 300 °С. Эта зависимость приближенно может быть записана

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 8,28 - 4084/T \quad (4.34)$$

в том случае, если принять в качестве универсальной зависимости $\lg [a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{Ca}^{2+}}]$ температурную функцию Арнорссона и др. [86]

$$\lg [a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{Ca}^{2+}}] = 0,51 - 4632/T. \quad (4.35)$$

На рис. 22 приведены все полученные выше температурные функции для равновесного парциального давления углекислого газа в геотермальных флюидах. Все они достаточно близки между собой в температурном интервале 200–250 °С, но заметно отличаются при низких и высоких температурах. Д'Аморе и др. [108] предлагают рассмотреть в качестве механизма, контролирующего парциальное давление CO_2 в геотермальном флюиде, реакцию окисления элементарного углерода (графита), который часто обнаруживается в кернах разбуренных геотермальных систем как в форме макровключений захороненных органических остатков, так и в рассеянном виде. Реакция



при определенном давлении CO_2 может быть буфером f_{O_2} , а при заданной летучести кислорода – поддерживать определенное парциальное давление углекислоты. Если задаться ГТ-буфером f_{O_2} в форме (3.31), для P_{CO_2} получается следующая температурная зависимость:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 13,67 - 0,008 T - 3970/T, \quad (4.37)$$

которая также показана на рис. 22. Она дает значительно более высокие давления CO_2 . При давлении CO_2 , обычном для известных геотермальных систем (около 1 бар при 250 °С), наоборот, оказывается весьма низкой летучесть кислорода. Этот механизм, по-видимому, лишь иногда, в определенной геологической обстановке, может определяющим образом участвовать в формировании состава геотермального флюида. Вероятный пример – Новозеландская геотермальная система Нгава, в недрах которой высокотемпературный водный флюид находится в контакте с богатыми органикой осадочными породами [116].

Как мы увидим ниже, при сравнении опытных данных с теоретическими зависимостями равновесия с участием кальцита дают вполне разумные

значения P_{CO_2} во всем интервале температур, т.е. от 100 до примерно 300 °С. При температурах 100 °С значения P_{CO_2} около $10^{-3} - 10^{-4}$ бар соответствуют наблюдаемым для так называемых азотных гидротерм, газовая фаза которых почти нацело представлена азотом. Гораздо более высокие величины P_{CO_2} многих низкотемпературных углекислых вод обусловлены тем, что вероятный высокотемпературный источник углекислоты пространственно отделен от низкотемпературного водного резервуара. Для таких систем основной водный резервуар не может рассматриваться как закрытая равновесная система и для проведения термодинамических оценок (минералогия, состав водного раствора) резервуар должен считаться открытым по отношению к CO_2 .

Как следует из графиков рис. 22, при высоких температурах парциальное давление CO_2 становится сравнимым с давлением насыщенного пара. Общее давление в системе нужно рассчитывать в таких случаях по формуле $P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}}(1 - G)$, где G — общее газосодержание в единицах: моль газа / (моль воды + моль газа). Это означает, что кривую "температура кипения—глубина" следует модифицировать (см. гл. 2), причем при разных предположениях относительно механизма, контролирующего равновесное значение P_{CO_2} , мы будем иметь набор кривых ВРД. Верхним пределом измеренных значений забойного давления в скважинах должна быть ВРД-кривая. Нижним — гидравлическая кривая, построенная с учетом среднего температурного градиента данного региона и минерализации флюида. При наличии равновесия флюид—порода отклонения, связанные с ростом давления CO_2 в системе, будут заметны лишь для системы с температурами более 250 °С. Ясно, что процессы смешения геотермального флюида с холодными водами, характерные для краевых частей геотермальной системы, также приведут к значительным отклонениям измеренных значений температур и давлений от ВРД-кривой.

В обстоятельной работе о роли CO_2 в геотермальных системах [156] Махон и др. рассматривают некоторые эффекты, возникающие при больших содержаниях CO_2 и приводящие к важным следствиям для гидрологии, химии, минералогии и эксплуатационных характеристик геотермальных систем.

УГЛЕВОДОРОДЫ, АЗОТ, АММИАК И БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Перечисленные в заглавии этого раздела компоненты геотермальных газов выделены в отдельную группу, поскольку их равновесные концентрации в геотермальном флюиде могут быть рассчитаны без прямого участия породы в системе равновесий, контролирующих их парциальные давления. Это относится к углеводородам и аммиаку, для которых можно записать системы равновесий, включающих только газовые компоненты. Благородные газы в силу своей химической инертности, ни прямо, ни косвенно не участвуют в химических взаимодействиях с породой, и их содержания, а следовательно, и парциальные давления будут определяться только изначальным содержанием этих газов в воде, питающей геотермальную систему, и степенью их экстракции из вмещающих пород коллектора. В первом приближении подобную схему можно предложить и для азота, но только для систем, не связанных с мощными осадочными толщами, возможными генераторами органогенного азота и углеводородов.

Равновесия, включающие метан и его гомологи

Для равновесной системы флюид–порода легко получить температурные функции парциальных давлений метана и его гомологов, исходя из обобщенного равновесия



Константы этого равновесия, по данным справочника [52], рассчитаны в работе [56] до н-бутана включительно. Для "метанового" равновесия температурная зависимость константы K_1 уже приводилась выше (уравнение (3.9)):

$$\lg K_1 = -10,76 + 9323/T. \quad (4.39)$$

Для равновесий с этаном, пропаном и н-бутаном получаются следующие приближенные выражения (точность примерно 0,2 порядка):

$$\lg K_2 = -19,48 + 14\,071/T, \quad (4.40)$$

$$\lg K_3 = -28,19 + 19\,319/T, \quad (4.41)$$

$$\lg K_4 = -38,32 + 25\,306/T. \quad (4.42)$$

Для парциальных давлений углеводородов получаем обобщенную формулу

$$\lg P_n = \lg K_n - 2n \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + n \lg P_{\text{CO}_2} + (3n + 1) \lg P_{\text{H}_2}. \quad (4.43)$$

При общем давлении, равном давлению насыщенного пара, равновесные парциальные давления углеводородов зависят от предположений относительно механизмов, контролирующих давления водорода и углекислого газа. Если окислительно-восстановительная обстановка определяется ГТ-буфером f_{O_2} , а давление CO_2 – взаимодействием Са-содержащих силикатов, кальцита и воды, то можно записать: $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,51 - 2048/T$, $\lg P_{\text{CO}_2} = 8,28 - 4084/T$, $\lg P_{\text{H}_2} = 5,52 - 3568/T$. Подстановка этих выражений в формулу (4.43) приводит к следующим приближенным выражениям для парциальных давлений метана и его гомологов:

$$\lg P_{\text{CH}_4} = 8,3 - 4853/T, \quad (4.44)$$

$$\lg P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 13,1 - 9713/T, \quad (4.45)$$

$$\lg P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 17,7 - 15\,073/T, \quad (4.46)$$

$$\lg P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 21,4 - 19\,694/T. \quad (4.47)$$

Эти приближенные температурные зависимости показаны на рис. 23. На вставке (рис. 23, А) показано, что равновесные парциальные давления насыщенных углеводородов в гидротермальных условиях экспоненциально уменьшаются с ростом числа атомов углерода. Этого и следовало ожидать: практически все термодинамические свойства линейных углеводородов укладываются в так называемую аддитивную схему с определенным энергетическим и энтропийным вкладом на каждую CH_2 -группу [68]. В нашем случае инкремент этой экспоненциальной зависимости уменьшается с ростом температуры, но даже при 300 °С он достаточно велик: уже парциальные давления пропана становятся исчезающе малы-

Рис. 23. Температурные функции для равновесных парциальных давлений метана и его гомологов в гидротермальных условиях

А — зависимость парциальных давлений гомологов метана от числа атомов углерода при 300 °С

ми. Но это при условии, что температурные зависимости P_{CO_2} и P_{H_2} действительно отражают в среднем равновесные свойства высокотемпературных геотермальных флюидов. Как следует из выражения (4.43), парциальные давления углеводородов очень чувствительны к давлению водорода и к общему давлению в системе. Однако слишком высокие общие давления и

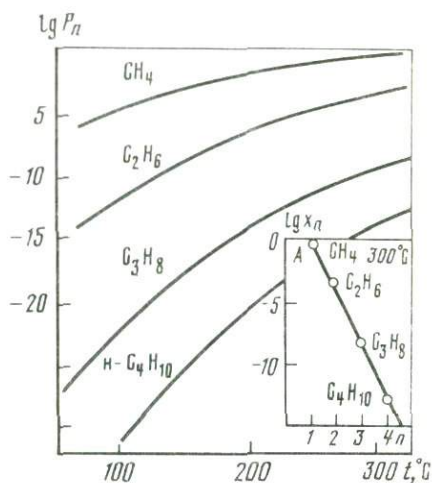
слишком высокие давления водорода не характерны для водных геотермальных систем, а рассуждения о потенциальных возможностях систем с высокими P - T -параметрами в формировании высоких давлений углеводородов выходят за рамки этой книги. Для геотермальных систем с давлениями, близкими к давлению насыщенного водяного пара и окислительным потенциалом в тех пределах, которые дают железосодержащие минеральные фазы, парциальные давления углеводородов C_1 – C_4 должны экспоненциально падать, причем для отношения P_{CH_4}/P_{CO_2} должно в среднем выполняться соотношение

$$\lg [P_{CH_4}/P_{CO_2}] = 0,3 - 853/T, \quad (4.48)$$

которое легко получить из выражения для константы "метанового" равновесия.

В первом приближении эти два утверждения следует считать чем-то вроде критериев равновесности или неравновесности углеводородов в гидротермальных условиях. Неравновесность системы по углеводородам C_1 – C_4 еще ничего не говорит об их генезисе, поскольку в принципе возможен abiогенный синтез углеводородов и в неравновесных условиях по механизму каталитического синтеза Фишера–Тропша. При этом распределение продуктов синтеза оказывается далеко не экспоненциальным, а существенно неоднородным и зависит от многих факторов [53]. Термодеструкция и гидролиз также приводят к образованию набора насыщенных углеводородов из осадочного органического материала. Распределение продуктов здесь также неоднородно, а иногда весьма похоже на распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша [12].

Как мы увидим ниже, в геотермальных флюидах с заметным содержанием метана (а метан присутствует всегда) аналитически регистрируются и его гомологи до гексанов включительно с распределением скорее равномерным, чем экспоненциальным. Помимо того, что концентрации пропана и бутанов обычно сравнимы с концентрацией этана, отношение метан/этан, как правило, независимо от температуры в недрах



геотермальной системы не превышает 2–3 порядков, т.е. является таким же, как и в природных углеводородных газах.

Мы еще раз специально остановимся на этой проблеме – проблеме происхождения и превращений “геотермальных” углеводородов – в связи с обсуждением возможных изотопных генетических критериев на конкретном фактическом материале. Вообще, следует отметить, что об углеводородах в геотермальных газах пока написано довольно мало работ и нет ни одного сколько-нибудь серьезного теоретического исследования на эту тему.

Азот и аммиак

В качестве гипотезы, относительно которой мы будем сопоставлять опытные данные, примем, что азот попадает в геотермальный флюид вместе с метеорными водами, питающими систему. Растворимость азота в воде такова, что при 0 °С в равновесии с воздухом в воде оказывается около 24 см³ азота, при 20° – 18 см³ и при 40 °С – около 14 см³/кг Н₂О. С достаточной точностью можно считать, что в среднем в 1 кг метеорной воды растворен 1 ммоль (22,4 см³ при нормальных условиях) азота, или, в мольных долях, $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Если считать, что азот химически инертен, то его содержание в глубинном флюиде будет изменяться только за счет физических процессов испарения (кипания) и дегазации. Если же азот химически активен в реакции синтеза–разложения аммиака $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, а весь аммиак является только продуктом синтеза, то $x_{\text{N}_2} + 2x_{\text{NH}_3} = x_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, т.е. общее количество азота сохраняется. В равновесии должно выполняться соотношение $P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3 / P_{\text{NH}_3}^2 = K_{\text{N}}$. Если принять для P_{H_2} его температурную функцию (3.33), т.е. считать, что парциальное давление водорода в системе определяется гидротермальным буфером f_{O_2} , то, подставляя численные значения всех констант при давлении насыщенного пара, получаем

$$2 \lg x_{\text{NH}_3} - \lg x_{\text{N}_2} = 26,48 - 14\,056 / (t + 273) - 0,0042t,$$

где t – температура, °С.

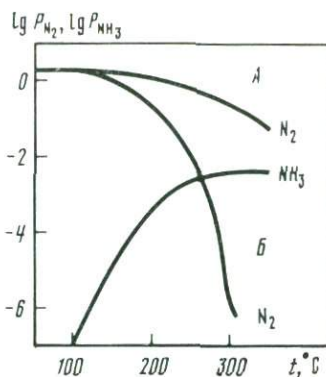
Решая совместно это уравнение с уравнением баланса $x_{\text{N}_2} + 2x_{\text{NH}_3} = x_0$ в температурном интервале 100–350 °С, получаем температурные функции для x_{N_2} и x_{NH_3} , изображенные на рис. 24. При наличии равновесия, следовательно, с ростом температуры содержание азота во флюиде падает, а аммиака растет. Выше 200 °С преобладающим азотным компонентом флюида становится аммиак.

Однако есть сомнения в том, что, во-первых, равновесие азот–аммиак устанавливается в гидротермальных условиях, а во-вторых, что весь общий азот метеорного происхождения. Поступление азота в геотермальный флюид возможно из вмещающих пород, где он может присутствовать во включениях или в рассеянном виде; вместе с аммиаком азот может быть продуктом термической деструкции захороненного органического вещества. И тот и другой источники, по-видимому, могут обладать значительной мощностью в зависимости от конкретных особенностей пород геотермального коллектора.

Ювенильный источник азота и аммиака тоже вполне вероятен, но здесь

Рис. 24. Зависимость парциальных давлений азота и аммиака от температуры

А — постоянная концентрация азота, равная концентрации воздушного азота в воде при 10 °С и атмосферном давлении 0,1 МПа; Б — азот и аммиак в условиях равновесия $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ при постоянной концентрации общего азота



нет никаких критериев и трудно провести даже приблизительные оценки. В магматических (“ювенильных”) газах базальтовых вулканов азот определяется всегда в небольших количествах, однако долю действительно магматического азота трудно оценить из-за воздушного загрязнения проб. Присутствует и аммиак, как в виде аммония в конденсатах газов, так и в виде неустойчивых возгонов нашатыря (NH_4Cl). В океанических базальтах содержание азота редко превышает 100 ppm [158]. Фумарольные газы андезитовых и более кислых вулканов, как правило, содержат гораздо больше азота и аммиака, но, вероятнее всего, эти компоненты, как и другие летучие, связанные с кислым вулканизмом, нельзя считать ювенильными — они, по-видимому, частично уже проходили коровый или атмосферный цикл. Следовательно, исключать непосредственное поступление азота и аммиака из магматического источника нельзя, особенно в геотермальные системы, само существование которых обусловлено наличием долгоживущих вулканических центров, связанных главным образом с кислым вулканизмом. Тем более что азот и аммиак не участвуют в реакциях минералообразования и у них мало шансов на пути миграции зафиксироваться на геохимических барьерах.

Отсюда следует вывод, что, вероятней всего, в газах геотермальных флюидов должен наблюдаться определенный избыток общего азота ($N_2 + NH_3$) по отношению к его содержанию в метеорной воде. Если избыток по сравнению с атмосферным азотом невелик, это обстоятельство можно использовать в чисто практических целях. В гидрогеологических исследованиях часто бывает необходимым определить так называемый газовый фактор, т.е. газосодержание воды источника или скважины, величину, которой мы уже пользовались и обозначаем как R (л газа/кг H_2O). В реальных полевых условиях, на конкретном источнике, определить эту величину иногда бывает трудно или невозможно. Но достаточно легко просто отобрать газ для его последующего анализа. Зная количество азота в газовой пробе и предположив, что в воде его должно быть около 20 мл/кг, т.е. столько, сколько растворяется воздушного азота при нормальных условиях, газовый фактор можно грубо оценить по формуле $R \approx 2 / (\%) N_2$, где $(\%) N_2$ — концентрация азота в об. % в сухом газе. Точность такой оценки, конечно, невелика, но для определенных типов вод она, по-видимому, должна быть удовлетворительной.

Благородные газы

В геохимии существует целое направление по исследованию поведения благородных газов, их элементных и изотопных отношений в природных объектах, как земных, так и космических. Эти исследования стали особенно интенсивно развиваться в последние 10–15 лет благодаря созданию прецизионной масс-спектрометрической техники [33, 37].

Неон, аргон-36, криптон и ксенон не участвуют в химических превращениях и не продуцируются в породах за счет радиоактивного распада. Радиогенные изотопы ^4He и ^{40}Ar вырабатываются материалом породы как продукты деления радиоактивных ядер. Эти особенности благородных газов с успехом используются при интерпретации свойств геотермальных флюидов.

Элементные и изотопные отношения благородных газов могут дать многообразную и ценную информацию о геотермальных флюидах, но рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данной книги. Заметим лишь, что модели дегазации геотермальных систем, предложенные нами в гл. 2, могут оказаться полезными при интерпретации наблюдаемых закономерностей поведения благородных газов в геотермальных системах с фазово-неоднородным флюидом.

Глава 5

МЕТОДИКА ОТБОРА И АНАЛИЗА ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА

Основную задачу, которая ставится при отборе пробы геотермального флюида из скважины, можно сформулировать таким образом: как по пробе, отобранной на поверхности, при данном давлении, температуре и энтальпии пароводяной смеси, по ее химическому и газовому составам определить физико-химические параметры флюида в продуктивном горизонте.

Отбор представительной пробы из геотермальной скважины — достаточно сложная процедура. За счет сброса давления высокотемпературная (150–350 °С) вода из продуктивного горизонта, попадая в ствол скважины, частично вскипает и превращается в пароводяную смесь, которая, вырываясь из устья скважины, приобретает иногда скорость, близкую к скорости звука. Объемное отношение пара к воде в верхних сечениях ствола скважины составляет величину 500–1000, причем жидкая вода либо покрывает внутреннюю стенку ствола пленкой, либо распределена по всему сечению потока в виде мельчайших капель. Однократное опробование такой быстро движущейся струи с помощью пробоотборника малого сечения практически никогда не даёт точной оценки массового отношения пар/вода. Флуктуации этой величины, а значит и концентраций химических компонентов флюида, при опробовании напрямую из устьевого среза скважины очень велики [58, 59].

Массовое отношение пар/вода, или энтальпия пароводяной смеси, является важнейшей эксплуатационной характеристикой геотермального флюида.



Рис. 25. Геотермальная скважина, работающая на выпуск

да. Чтобы точно определить эту величину в общем расходе скважины, необходимо разделить общий поток на пар и воду, т.е. отсепарировать его. Все эксплуатационные геотермальные скважины оборудованы, как правило, большими циклонными сепараторами, сухой пар из которых поступает по трубопроводам непосредственно на ГеоТЭС, а вода идет на слив. Расходы отдельно воды и пара, т.е. чистых фаз, легко в таком случае замерить простыми устройствами.

Разведочные, только что пробуренные скважины чаще всего оборудованы только устьевыми задвижками и манометром, измеряющим устьевое давление. Поток из такой скважины через горизонтальную трубу (рис. 25) длиной 10–20 м направляется в специальное расширительное устройство, обеспечивающее постепенное уменьшение скорости, а следовательно, и уменьшение шума, уровень которого на скважинах без расширителя при открытой устьевой задвижке достигает 120 дБ. Устьевое давление в открытой скважине может превышать 20 атм, т.е. температуры на выходе могут быть выше 200 °С, что предъявляет особые требования к отбору проб флюида на гидрохимический и газовый анализ.

Можно показать, что при движении флюида по стволу скважины в определенном интервале расходов теплопотери незначительны. Энтальпия флюида в продуктивной (забойной) зоне практически равна энтальпии на устье скважины при расходах от 5 до 20 кг/с. При более низких расходах потери тепла могут происходить за счет теплообмена со стенками скважины, а при более высоких — за счет перехода энергии в кинетическую энергию потока. Подробно физические свойства двухфазного геотермального флюида, связь между расходом, давлением, энтальпией и вообще вся система продуктивный пласт—геотермальная скважина рассмотрена в работах В.А. Дрозина [15, 16].

Наиболее представительные пробы можно отобрать глубинным сква-

жинным пробоотборником, который опускается в работающую скважину через специальное устройство (лубрикатор) до нужной отметки, заполняется там определенным объемом флюида при контролируемых P - T условиями и герметически закрывается. Проба извлекается на поверхность из емкости пробоотборника после охлаждения и анализируется стандартными методами. Промышленные нефтяные пробоотборники для этой цели не подходят, а требуют предварительной модернизации, поскольку механизмы фиксации пробы на глубине в этих пробоотборниках не рассчитаны на высокие температуры и агрессивность среды. В Новой Зеландии для этих целей сконструирован специальный пробоотборник, устройство и чертежи которого приводятся в [150]. На самом деле глубинное опробование является абсолютно необходимым, если приток в скважину осуществляется из нескольких горизонтов, значительно различающихся по физико-химическим условиям. Это достаточно трудоемкая и дорогая операция, и во всех других случаях предпочтительнее отбирать пробу из устья скважины.

ОСОБЕННОСТИ ОТБОРА ПРОБ ФЛЮИДА ИЗ УСТЬЕВОЙ ЧАСТИ СКВАЖИНЫ

Простейшее устройство для отбора пробы без разделения на пар и воду непосредственно из устьевого среза открытой скважины показано на рис. 26. Как уже отмечалось, такой отбор проводится на необорудованных скважинах, как правило, сразу после бурения во время первого выпуска для начальных оценочных определений состава флюида. Газ отбирают методом вытеснения, лучше всего в двугорлую склянку во избежание попадания в пробу атмосферного воздуха. Конденсат, который представляет собой смесь конденсата пара и воды, отбирают в полиэтиленовый флакон объемом 0,5 л (для стандартного анализа) после многократного промывания конденсатом также во избежание попадания воздуха в пробу. Одновременно измеряют отношение газ/конденсат, температуру отходящего конденсата, рН, устьевое давление. В отдельной пробе на месте поглощают ацетатом кадмия сероводород. С помощью простейшего водяного калориметра можно очень грубо оценить энтальпию флюида по приращению массы воды в калориметре и разности температур до и после погружения теплоизолированной пробоотборной трубки в заранее измеренный объем воды. При таком способе отбора и состав флюида и его энтальпия будут заметно варьировать от пробы к пробе. Это можно заметить сразу при измерении отношения газ/конденсат. Причины флуктуаций заключаются главным образом в неоднородности фазового состава флюида по сечению скважины. Поэтому важно подчеркнуть, что этот способ отбора дает лишь самую предварительную информацию, необходимую при дальнейшем, более детальном отборе пробы под давлением, строго соответствующем устьевому.

Малый циклонный сепаратор, снабженный к тому же пропорциональным патрубком, учитывающим распределение жидкой фазы по сечению потока, позволяет отобрать более или менее представительную пробу флюида при давлениях до 30 атм. Простейший сепаратор имеет объем около 1,5 л и надежно разделяет пар и воду в интервале энтальпий от 150 до 500 ккал/кг при расходах до 1 кг/мин пароводяной смеси (рис. 27). Этот

Рис. 26. Отбор пробы пароводяной смеси из устьевого среза скважины

1 — ствол скважины; 2 — пробоотборная титановая трубка; 3 — спиральный холодильник из титановой трубки; 4 — полиэтиленовая емкость

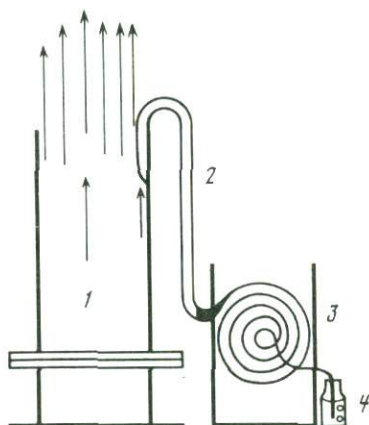
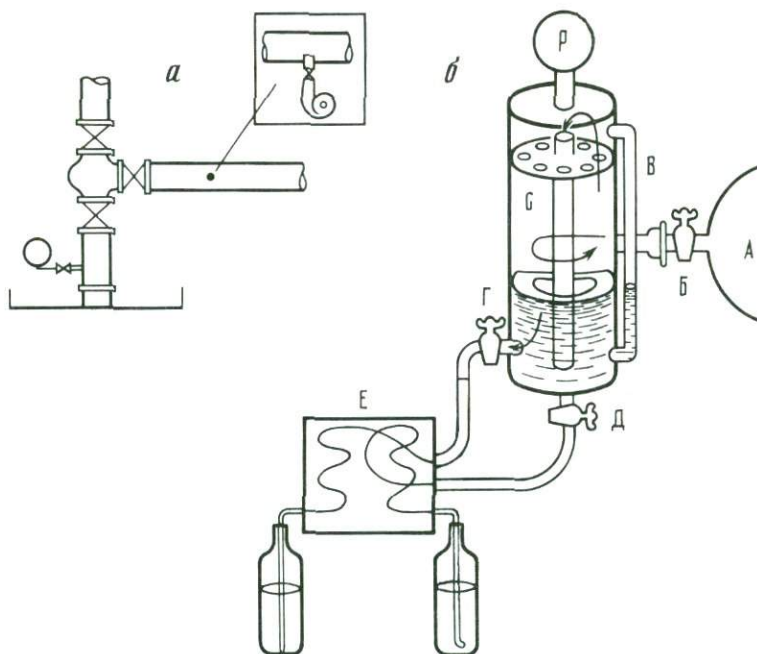


Рис. 27. Малогабаритный циклонный сепаратор

а — оптимальное место для подсоединения малогабаритного циклонного сепаратора; б — устройство малогабаритного сепаратора

А — скважина; Б — впускной вентиль; В — водомерное стекло; Г — вентиль для выпуска воды; Д — вентиль для выпуска пара; Е — холодильник; Р — манометр; С — сетка



сепаратор, сконструированный В.Г. Ренне, с успехом применялся при опробованиях скважин Паужетского геотермального месторождения и используется нами на скважинах Мутновского геотермального района. Более сложная конструкция, так называемый сепаратор Уэбра (Webre), состоящий из двух последовательно соединенных камер высокого и низкого давления, вместе со смонтированным холодильником для отходящей воды и пара является основным пробоотборным устройством за рубежом [116, 161], главным образом в Новой Зеландии.

Детально рассмотрел все требования к процедуре отбора проб из раз-

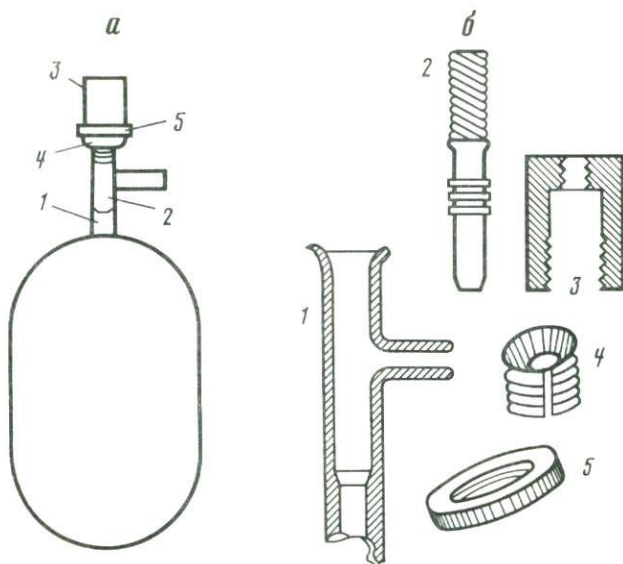


Рис. 28. Вакупула с тефлоновым вакуумным краном

a — общий вид вакупулы; *б* — детали вакупулы: 1 — корпус крана с калиброванным проходом и сужением; 2 — тефлоновый шток с левой резьбой и уплотнительными кольцами; 3 — накидная гайка, обеспечивающая поступательное движение штока; 4 — разрезная резьбовая муфта; 5 — контргайка

ведочных пароводяных скважин впервые Махон [154]. Эти требования целиком определяются требованиями к качеству пробы, которое должно приводить к сопоставимым результатам.

Рассмотрим более подробно работу с циклонным сепаратором (см. рис. 27). Пароводяная смесь из входного патрубка, расположенного не ближе чем в 1,5 м от вентиля, регулирующего общий расход скважины, вводится в сепаратор, в котором закручивается за счет "улитки" на внутренней стенке камеры. Отсепарированная вода стекает по стенке вниз и выводится наружу через вентиль Г. Пар поднимается вверх через сетку С и выводится по патрубку через вентиль Д. Уровень воды в сепараторе устанавливается паровым или водяным вентилем по водомерному стеклу не ниже 1/3 высоты сепаратора. Давление и расход в сепараторе устанавливается входным вентилем Б. Эти параметры подгоняются опытным путем методом проб и ошибок. Более или менее достаточным критерием того, что отсепарированная вода не разбавляется паром, служит отсутствие пузырьков газа в отходящей воде, охлажденной в холодильнике Е. Давление в сепараторе должно устанавливаться почти равным давлению в скважине. Разница между максимальным давлением в сепараторе и в стволе скважины более чем в 0,3 атм говорит о потерях тепла, что вызывает дополнительное вскипание в камере сепаратора. Поэтому корпус сепаратора должен быть тщательно теплоизолирован. Змеевики холодильников изготавливаются из нержавеющей стали или титана и охлаждаются проточной водой. Температура отходящего конденсата не должна превышать 25 °С и по возможности ее следует выдерживать постоянной. Замеряя одновременно мерны-

ми сосудами количество воды и конденсата пара, рассчитывают паросодержание при давлении сепарации.

По возможности следует отбирать пробы воды и пара одновременно. Вода после охлаждения отбирается в полиэтиленовый флакон емкостью 0,5 л, причем лучше, если через флакон прольется несколько, не меньше двух, объемов воды. Конденсат пара отбирается из парового патрубка в заранее вакуумированную ампулу (вакампулу) с концентрированным (4–5 моль) раствором щелочи. Лучше всего для этой цели подходят ампулы объемом 300–500 мл со специальным тефлоновым вакуум-краном (рис. 28).

В равновесной пароводяной смеси при 200 °С примерно 0,3% CO₂ и 1% H₂S остаются в воде. В равновесии при 100 °С соответственно 0,5% CO₂ и 0,1% H₂S присутствуют в водной фазе. Кроме аммиака, все остальные компоненты геотермальных газов еще хуже растворимы в воде, т.е. при обычных давлениях сепарации (2–6 атм) можно считать, что весь газ геотермального флюида переносится паровой фазой. Аммиак же следует анализировать и в водной и в паровой фазе: при 200 °С около 30% аммиака остается в воде, а при 100 °С – до 10%.

Постоянно контролировать качество разделения пара и воды в малом циклонном сепараторе трудно. Поэтому иногда это следует делать с помощью простого полевого определения какого-либо химического компонента, характерного для данного геотермального флюида. Чаще всего таким компонентом является хлор, который практически не переносится паром. Если в конденсате пара обнаруживаются заметные количества хлора, необходимо с помощью вентиля отрегулировать качество сепарации.

Опробование эксплуатационных скважин значительно проще, так как они снабжены большими циклонными или объемными сепараторами. В этом случае для отбора парогазовой фазы достаточно подсоединиться к паровой магистрали, отходящей от сепаратора, знать давление сепарации и энтальпию флюида.

Энтальпия пароводяной смеси на выходе из скважины может быть меньше или равна энтальпии геотермального флюида в продуктивном горизонте. Меньшее значение, как мы отмечали, связано с теплопотерями и наиболее характерно для малодобитных скважин. Теплопотери вызывают конденсацию пара в верхних частях ствола скважины, что может привести и часто приводит к значительному изменению газового состава и изотопных отношений в пробах на поверхности. Некоторые конкретные примеры таких искажений мы приведем ниже. Отбор проб из таких скважин не дает нужной информации о свойствах глубинного флюида.

Чаще всего в случае воднодоминирующих систем энтальпия пароводяной смеси на устье близка к энтальпии жидкой воды при забойной температуре, т.е. кипение флюида развивается в стволе скважины. Зная температуру продуктивного горизонта, можно оценить массовое паросодержание пароводяной смеси на поверхности при любом устьевом давлении:

$$Y = \frac{H_0(t) - H_B(t_y, P_y)}{H_n(t_y, P_y) - H_B(t_y, P_y)}, \quad (5.1)$$

где $H_0(t)$ – энтальпия воды при температуре t , замеренной в продуктив-

ном горизонте; $H_{\text{в}}(t_{\text{y}}, P_{\text{y}})$ – энтальпия воды при устьевом давлении P_{y} и устьевой температуре t_{y} ; $H_{\text{п}}(t_{\text{y}}, P_{\text{y}})$ – энтальпия пара при устьевых условиях. Для иллюстрации ниже приведены максимальные значения паросодержания Y , которые могут быть измерены при устьевом давлении, равном атмосферному, и температуре 100 °С для различных забойных температур. Чем больше устьевое давление, тем меньше паросодержание на выходе, что иллюстрирует строка, в которой приведены значения массовой доли пара при устьевом давлении, равном 3 атм.

$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	150	200	250	300	350
$Y (P_{\text{y}} = 0,1 \text{ МПа})$	0,094	0,205	0,295	0,41	0,55
$Y (P_{\text{y}} = 0,3 \text{ МПа})$	–	0,120	0,214	0,34	0,49

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ И ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗЫ

Достаточно полный образ современных методов анализа геотермальных флюидов и методические рекомендации даны в монографии [116]. Краткая характеристика используемых методов химического анализа для всех макрокомпонентов геотермального флюида приведена в табл. 9. Мы более подробно остановимся на анализе газов, причем именно на той схеме анализа, которая применялась и применяется нами в последнее время на комплексе отечественной газохроматографической аппаратуры. В этот комплекс вошли серийные хроматографы ЛХМ-8 МД и "Газохром-3101", в которых подверглись незначительным конструктивным изменениям узлы ввода проб. Несмотря на то что набор анализируемых газов достаточно прост (CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , O_2 , Ar и более тяжелые, чем метан, углеводороды), тем не менее при анализе возникают некоторые методические затруднения. Во-первых, это необходимость проводить анализ в несколько этапов, комбинируя различные сочетания газов-носителей, сорбентов и температурных режимов анализа. Во-вторых, общепринятые способы ввода проб через кран-дозатор или шприцем непосредственно в испаритель непригодны для анализа непоглощенных газов при отборе в вакуумированную ампулу с раствором щелочи. В-третьих, использование запирающих жидкостей при отборе газа методом вытеснения (как правило, подкисленного водно-солевого раствора) означает контакт между анализируемым газом и жидкостью, что приводит к изменению первоначального состава из-за растворимости кислой части газов – CO_2 и H_2S (иногда, при долгом хранении пробы, изменению весьма значительному).

Решение проблемы было достигнуто объединением двух хроматографов – ЛХМ и "Газохром" – в единый комплекс с общей вакуумной системой ввода и дозировки проб (рис. 29). Это позволяет проводить анализ одновременно и независимо на обоих хроматографах из одной позиции. Иными словами, не требуется ни изменений режима анализа, ни перестановки или замены хроматографических колонок, ни дополнительных операций по извлечению газа из контейнера и вводу его в хроматографы.

Анализ проводится следующим образом (см. рис. 29). К сосуду, содержащему газовую пробу (это может быть бутылка со специальной пробкой из силиконовой резины или вакуумпула), подсоединяется пробоотборная трубка из вакуумной резины (в случае пробки с иглой на конце). В поло-

Т а б л и ц а 9

Краткая характеристика методов анализа

Анализируемая фаза	Определяемый компонент	Метод анализа
Конденсат пара	CO ₂	Потенциометрическое титрование до pH 3,8 с использованием 0,1 н HCl
	H ₂ S	Обратное титрование с 0,01 н раствором тиосульфата натрия в 2 н H ₂ SO ₄ после прибавления 0,1 н р-ра J ₂
	NH ₃	Колориметрическое определение с реактивом Несслера
Газ	Cl ⁻	Титрование 0,025 н р-ром AgNO ₃
	H ₂ , CH ₄ , O ₂ + Ar	Газовая хроматография, детектор-катарометр; сорбент – молекулярные сита 5A; газ-носитель – гелий с расходом 20 мл/мин; температура термостата 40 °С; колонка 1,5 м, φ 4 × 3 мм
	CO ₂ , H ₂	Катарометр; сорбент – порapak Q; газ-носитель – гелий, 22 мл/мин; термостат 40 °С; колонка 1,5 м, φ 3 × 2,2 мм
	H ₂	Детектор по теплоте сгорания, сорбент – активированный уголь АГ-3; газ-носитель – воздух, 25 мл/мин; колонка – фторопласт, φ 5 × 3,5 мм
	Углеводороды C ₁ – C ₅	Детектор ионизации в пламени, сорбент – алюмогель; газ-носитель – гелий, 20 мл/мин; 40 °С; колонка 1 м, φ 3 × 2,5 мм
Вода	pH	Стеклянный электрод
	Na, K	Пламенная фотометрия
	Ca, Mg	Атомная абсорбция
	Cl ⁻	Титрование 0,1 н р-ром AgNO ₃
	CO ₂	Потенциометрическое титрование до pH 3,8 с использованием 0,02 н р-ра HCl
	H ₃ BO ₃	Потенциометрическое титрование до pH 3,8 с использованием 0,025 н NaOH и до pH 7,3 после добавления маннита
	NH ₃	Как для конденсата пара
	H ₂ S	Как для конденсата пара
	SiO ₂	Колориметрическое определение с молибдатом аммония
	F ⁻	Ионселективный электрод
SO ₄ ²⁻	Титрование 0,02 н р-ром BaCl ₂ в присутствии металлоиндикатора после пропускания пробы через катионит КУ-2	
Газ	Rn	Радиметрический анализ
		Эманометр "Альфа"
Вода, конденсат пара, газ	D, ¹⁸ O, ¹³ C	Изотопный анализ
		Масс-спектрометр

жении I четырехпозиционного крана-коллектора вакуумируются сам кран, кран напуска пробы, пробоотборная трубка с иглой или стеклянный переход вакумпилы, образцовый вакууметр и петли дозаторов обоих хроматографов. По достижении вакуума кран-коллектор переводится в положение II. При этом отсекается линия, ведущая к вакуумному насосу, а в системе сохраняется достигнутый вакуум. Прокалывается пробка (или открывает-

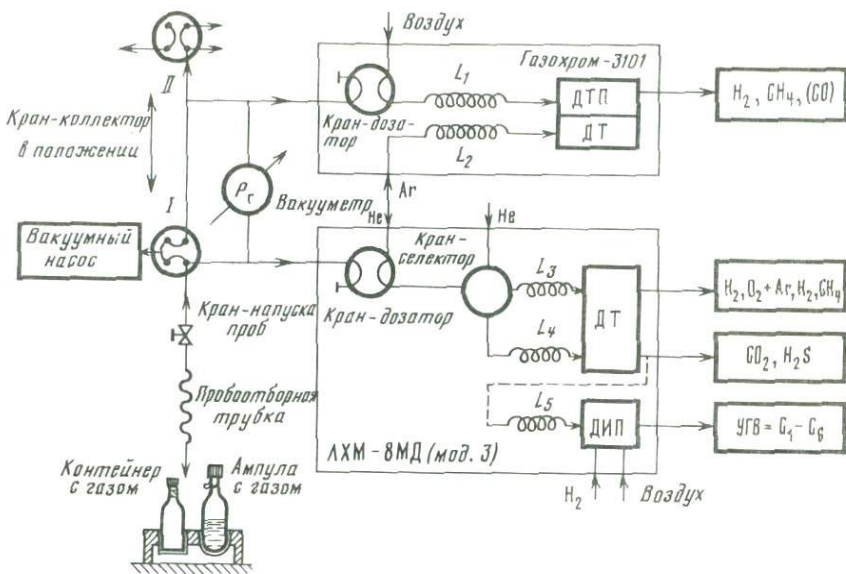


Рис. 29. Схема проведения анализа на газохроматографическом комплексе

ДТС — детектор по теплоте сгорания; ДТ — катарометр; ДИП — детектор ионизации в пламени; L_1-L_5 — колонки: L_1 — с активированным углем АГ-3, L_2 — с сорбентом "Полисорб-1", L_3 — с молекулярными ситами 5А, L_4 — с сорбентом "Парапак-Q", L_5 — с алюмогелем

ся кран вакумпулы), и в систему напускается газовая проба. Фиксируется давление газа, запущенного в систему, $P_{г}$, которое можно в известных пределах изменять краном напуска пробы в зависимости от объема петель дозаторов, от количества и состава исследуемого газа, чувствительности прибора. Краном-дозатором проба вводится в хроматографы. Одновременно идет анализ водорода на "Газохром-3101", чувствительность которого по этому компоненту очень высока благодаря термодетектору, и на колонке с молекулярными ситами ЛХМ. После окончания анализа этой пробы краном-селектором, расположенным за краном-дозатором хроматографа ЛХМ, производится подключение колонки с порapakом-Q. При перекрытом кране напуска проб кран-коллектор переводится в положение I. Система вновь вакуумируется, процедура ввода пробы повторяется, и анализ проводится уже на второй колонке ЛХМ, а при необходимости дублируется анализ на "Газохроме-3101".

Конструктивно система ввода и дозировки проб выполнена следующим образом. На отдельной панели, расположенной между хроматографами, размещены кран-селектор, манометр, кран напуска пробы, проботборная трубка, кассетный штатив для установки газовых контейнеров и вакумпул. Все газовые коммуникации выполнены капиллярными трубками из нержавеющей стали. Все краны имеют дисковую конструкцию. Кран-селектор помещен в термостат.

Калибровка хроматографа выполняется методом "абсолютной" калибровки, а калибровочные коэффициенты рассчитываются по формуле $K_i = nS_i/P_{г}V_{п}$ (мм²/мм рт.ст. · л), где n — коэффициент загрузления

выходного сигнала усилителя, т.е. масштаб регистрации хроматографического пика; S_i — площадь пика, считываемая с интегратора, мм²; P_r — давление газа по показанию вакуумметра; V_n — объем петли дозатора, мл. Парциальное давление газа в исследуемой пробе рассчитывается по формуле $P_i = P_0 n S_i / K_i P_r V_n$.

Анализ поглощенных щелочью газов [123]

Сразу после того, как выполнены хроматографические анализы газа из вакумпулы, раствор из нее переводят в частично вакуумированную мерную емкость и измеряют объем жидкости ($V_{ж}$). Из-за летучести аммиака, растворенного в жидкой фазе, анализ аммиака проводят сразу либо по обычной методике с реактивом Несслера, либо, если есть возможность, мембранным электродом. Для этого 5 мл щелочного конденсата добавляют к 5 мл 0,5 н NaOH (20 г/л) и измерения проводятся в 50-миллиметровом стакане с магнитной мешалкой.

После определения аммиака переводят оставшийся щелочной конденсат в обычную полиэтиленовую посуду и проводят определение *сероводорода*. В зависимости от концентрации H_2S в пробе к 5–20 мл конденсата добавляют смесь 10 мл (или меньше, если мала концентрация H_2S) 0,1 н раствора иода и 5–20 мл 4 н серной кислоты, избыток иода оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата.

Все дальнейшие анализы выполняются с окисленным конденсатом. Окисление проводится перекисью водорода. К 20 мл конденсата в 25-миллиметровой мерной колбе осторожно добавляют 2–5 мл 30% H_2O_2 . Проба должна быть прозрачной и бесцветной — присутствие малых количеств ионов переходных металлов может вызвать каталитическое разложение перекиси водорода, до того как осуществится полное окисление H_2S до сульфата. Пробу оставляют на ночь.

Анализ *углекислоты* проводится из аликвоты от 2 до 10 мл окисленного конденсата, разбавленной 20 мл дистиллированной воды. После установления pH раствора сначала 1 н HCl, а затем 0,1 н HCl до 8,3 раствор титруют 0,1 н HCl до pH 3,8.

Общую серу осаждают в виде $BaSO_4$, который затем идет на изотопный анализ серы сероводорода. Для этого 10 мл окисленного конденсата добавляют к 30 мл 1 н HCl и на водяной бане добавляют 5 мл (или, если требуется, больше) 10% раствора $BaCl_2$. Оставляют охлаждать на ночь, фильтруют, сушат при 450°С и взвешивают.

Содержание аммиака, сероводорода и углекислого газа представляют в миллиграммах в общей пробе, в то время как содержание непоглощенных газов уже известно в единицах парциального давления в вакумпуле. Типичный пример начальной информации о составе газа, отобранного в вакумпулу, приведен ниже.

Масса пробы, г	$V_{ж}$, мл	$V_{амп}$, мл	CO_2 , мг	H_2S , мг	NH_3 , мг	P , мм рт. ст.			
						P_{H_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}	P_{O_2+Ar}
120	180	400	156,7	12,6	0,38	18,2	16,5	3,9	0,42

Данная проба отбиралась из парового патрубка сепаратора. Условия отбора: давление сепарации 0,5 МПа, энтальпия пароводяной смеси 1180 кДж/кг (массовая доля пара при сепарации $Y_c = 0,25$).

Выразим количество всех компонентов пробы, включая воду, в молях. Сначала нужно выразить в молях содержание непоглощенных газов:

$m_i = \frac{P_i}{760} V_r / 22,4$; затем вычислить общую массу газа в граммах: $g_r = \sum m_i M_i$, где M_i – молекулярная масса i -го газа; после чего найти число молей конденсата пара в пробе:

$$m_{H_2O, п} = (g_{пробы} - g_r) / 18.$$

Поскольку массовая доля пара при отборе равна 0,25, количество воды в общей пробе (вода + пар) в молях равно $m_{H_2O, пвс} = m_{H_2O, п} / 0,25$.

Окончательный результат представляется в виде следующего набора данных:

Давление сепарации, P , МПа	Доля пара	Газосодержание, R		% в объеме сухого газа						
		в $\frac{\text{моль}}{\text{кг } H_2O}$	в $\frac{\text{л}^*}{\text{кг } H_2O}$	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	H ₂	CH ₄ + т.у.	N ₂	O ₂ + Ar
0,5	0,25	0,0094	0,211	79,9	8,32	0,47	5,27	1,12	4,78	0,12

*Рассчитывается из мольных концентраций газа. Эта величина более наглядна и в гидрогеологической литературе известна под названием газового фактора.

ОБРАБОТКА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБЩЕГО АНАЛИЗА

Итак, если вскипание развивается в стволе скважины, на выходе мы имеем представительную пробу геотермального флюида в том смысле, что элементный состав всех растворенных в воде веществ и газов будет тем же самым на поверхности, что и на глубине. Поскольку солевой состав мы определяем в воде, а газовый в паровой фазе, после анализа необходимо пересчитать концентрации всех компонентов на общий расход флюида. Другими словами, концентрации ионных компонентов и SiO₂ нужно умножить на $(1 - Y_c)$, а концентрации газовых – на Y_c , где Y_c – массовая доля пара при давлении сепарации. Таким образом, мы имеем концентрации компонентов в общем расходе скважины, выраженные, скажем, в мг/кг пароводяной смеси. Ясно, что эти концентрации отличаются от истинных, "глубинных" концентраций флюида, поскольку они получены при анализе охлажденной пробы флюида. С определенной точностью, соответствующей качеству отбора, ошибкам пересчета и точности химико-аналитических процедур, совпадают "элементные" концентрации. Часть же компонентов при охлаждении меняет свои концентрации, причем некоторые из компонентов весьма заметно. В основном это связано со сдвигом кислотно-основного равновесия, приводящего к изменению рН при охлаждении. При понижении температуры рН увеличивается. Изменяются константы диссоциации слабых кислот, а также нарушаются карбонатное и сульфидное равновесия. Растворенная кремнекислота частично полимеризуется и перехо-

дит в метастабильное коллоидное состояние. За счет отделения от воды газов еще больше увеличивается pH отсепарированной воды, поскольку CO_2 и H_2S – преобладающие газовые компоненты.

Величину этих изменений можно достаточно точно оценить с помощью расчета на ЭВМ равновесных концентраций компонентов всей системы в целом при температуре, соответствующей измеряемой энтальпии флюида, исходя из общего баланса элементов, полученного после химического анализа, и распределения их по возможным компонентам раствора. Специально для целей восстановления или "реставрации" равновесного состава раствора в пластовых условиях была создана программа [191], которой и сейчас широко пользуются за рубежом. Программа "Селектор", разработанная Казьминым и Карповым [23], была использована Пампурой [40] для расчетов состава флюидов Паужетской геотермальной системы. В настоящее время, пожалуй, одной из лучших специализированных программ такого рода является программа Арнорссона [85].

Скважины высокотемпературных геотермальных систем часто выводят на поверхность пароводяную смесь с "избыточной" энтальпией, т.е. энтальпия на устье скважины превышает энтальпию жидкой воды при температуре продуктивной зоны. Это означает, что зона кипения флюида расположена в пласте и скважина вскрывает двухфазный флюид с определенным количеством "избыточного" пара. В этом случае и газовый и ионный состав пробы, отобранной на поверхности из устья скважины, значительно отличаются от состава глубинной воды. Если температура на забое скважины известна, то определить избыточную долю пара нетрудно. Однако если температура заранее неизвестна, а избыток пара невелик (по массе), то величину этого избытка, который влияет главным образом на газовый состав, можно оценить только косвенными методами, например по отношениям растворенных компонентов, которые зависят не от паросодержания, а только от температуры.

Воспользуемся примером из работы Арнорссона и др. [85], где приведен образец входных и выходных данных по химическому составу флюида одной из скважин геотермальной системы Крабла.

На этом примере проиллюстрируем метод окончательного представления результатов геохимического опробования геотермальной скважины. Приведем сокращенную таблицу входных данных химических анализов и условий отбора.

Скважина № 7, Крабла, Исландия	
Давление сепарации	0,55 МПа
Энтальпия флюида	1600 кДж/кг
Расход	12 кг/с

Состав воды после сепарации (мг/кг)

pH/20°С	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	CO ₂ общ	SO ₄	H ₂ S	Cl	F
9,52	766,8	193	36	1,9	0,067	186,6	143	22,2	52	1,03
Al	B	Fe	NH ₃							
0,21	1,5	8,78	0,095							

Состав газа в паровой фазе (об. %)

Газ/конденсат (л/кг пара)	CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂
8,5	94	2,7	2,5	0,1	0,7	0,00

Что можно сказать сразу, при первом знакомстве с этими цифрами? Во-первых, энтальпия флюида достаточно высока, и если скважина не вскрывает резервуар с температурой 370–380°С, что мало вероятно, то она вскрывает двухфазную зону с "избыточным" паром и более низкой температурой. Как оценить эту температуру? По отношению Na/K, поскольку оно не зависит от разбавления в отличие от абсолютной концентрации SiO₂. Расчет температуры по Na/K-геотермометру (концентрации в мг/кг, [118]), в °С:

$$t = 933 / (0,993 + \lg[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]) - 273 \quad (5.2)$$

дает значение 269°С. Теперь можно оценить массовую долю пара в резервуаре, вскрытом скважиной или, по крайней мере, в забойной зоне скважины. Доля пара при сепарации рассчитывается из значений энтальпии и давления сепарации по формуле (5.1) $y_c = (1600 - 660) / (2754 - 660) = 0,45$. Числовые значения энтальпии воды и пара при давлении 5,5 бар находятся по таблицам [47]. Доля пара в забойной зоне – по значению энтальпии и оцененной температуре: $Y_c = (1600 - 1184) / (2790 - 1184) = 0,26$. По величине паросодержания на устье скважины, Y_c , рассчитываются концентрации газовых и ионно-солевых компонентов пароводяной смеси. Для концентрации SiO₂ имеем $[\text{SiO}_2]_0 = [\text{SiO}_2] (1 - Y_c) = 766,8 \cdot 0,55 = 421,4$ мг/кг. Следовательно, с учетом избытка пара в резервуаре, в воде при условиях забоя концентрация SiO₂ будет составлять $[\text{SiO}_2]_в = [\text{SiO}_2]_0 (1 - Y_c) = = 569$ мг/кг.

Теперь можно оценить температуру глубинной воды "независимо" по SiO₂-геотермометру. Предполагая равновесие с кварцем (SiO₂ в мг/кг, [118]) :

$$t_{\text{SiO}_2} = 1309 / (5,19 - \lg[\text{SiO}_2]_0) = 265. \quad (5.3)$$

Оценки по геотермометрам сходятся, поэтому величина избытка пара 0,26 будет фигурировать далее для расчета концентраций других компонентов. Для ионно-солевых компонентов процедура та же, что и для SiO₂. Газы распределяются на глубине между водой и паром. Концентрация, например, CO₂ в пароводяном флюиде на забое скважины оценивают следующим образом. По отношению газ/конденсат (R) и объемной концентрации CO₂ в газе рассчитываем массу CO₂ в паровой фазе при отборе пробы: $x_{\text{CO}_2, п} = R \frac{(\text{CO}_2)\%}{100} M_{\text{CO}_2} / 22,4 = 8,5 \cdot 0,94 \cdot 44 / 22,4 = 14,65$ г CO₂/кг H₂O; $x_{\text{CO}_2, 0} \approx x_{\text{CO}_2, п} Y_c = 6,6$ г/кг.

Общая концентрация CO₂ в глубинном флюиде оказывается равной, таким образом, 6,6 г/кг. Это количество газа следует распределить между паром и водой в условиях резервуара при температуре около 270°С. В первом приближении мы не учитываем изменение pH и процессы ионизации угольной кислоты. Поскольку коэффициент распределения между паром и водой при 270°С равен 65 (см. табл. 4), то при $Y_0 = 0,26$ имеем: концентрация CO₂ в глубинной воде равна 0,4 г/кг; концентрация CO₂ в глубинном паре равна 25,8 г/кг.

Парциальное давление газа в глубинных условиях рассчитывается по

формуле

$$P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2, \text{п}}(P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}), \quad (5.4)$$

поскольку CO_2 – преобладающий компонент газовой фазы. Отсюда мы имеем

$$P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2, \text{п}} P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - x_{\text{CO}_2, \text{п}}), \quad (5.5)$$

где $x_{\text{CO}_2, \text{п}}$ – мольная доля CO_2 в глубинной паровой фазе, $x_{\text{CO}_2, \text{п}} = 25,8/44 \cdot 55,51 = 0,0106$ или 1,06 мол. %. Давление водяного насыщенного пара при 270°C равно $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,51 - 2048/(270 + 273)$ или $P_{\text{H}_2\text{O}} = 54,7$ бар = 5,47 МПа. Следовательно, $P_{\text{CO}_2} = 0,01 \cdot 54,7/0,99 = 0,55$ бар = 0,055 МПа. Из этого расчета ясно, что вместо общего давления, записанного в виде суммы $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$, можно ограничиться давлением водяного пара.

Рассчитав таким образом концентрации всех компонентов флюида на глубине и парциальные давления всех газов, составляем предварительную таблицу выходных данных:

Глубинная вода (мг/кг)							
SiO_2	Na	K	Ca	Mg	SO_4	Cl	F
569,3	143,3	26,7	1,41	0,05	106,2	38,6	0,76
Al	B	Fe					
0,156	1,11	6,52					

Глубинный пар (парциальные давления в МПа)						
CO_2	H_2S	H_2	O_2	CH_4	N_2	NH_3
0,055	10^{-3}	$1,3 \cdot 10^{-3}$	–	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Эти данные используются как первое приближение для более точного и детального расчета концентраций ионов, ионных комплексов и незаряженных молекул в геотермальном растворе при 270°C . Расчет проводится методом последовательных приближений с нахождением на каждом шаге новых коэффициентов активности, а следовательно, новых значений pH и степени диссоциации слабых электролитов, что в свою очередь влияет на состав растворенных газов. Действительно, строгое уравнение баланса масс для концентрации CO_2 должно содержать поправочный множитель, учитывающий карбонатное равновесие:

$$\Sigma_{\text{CO}_2} = 1 + \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+}} \left\{ 1 + \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MgHCO}_3^+}} + \frac{K_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}} \left[1 + \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{\text{CaCO}_3}'} + \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{K_{\text{MgCO}_3}'} \right] \right\}. \quad (5.6)$$

Для NH_3 соответственно имеем

$$\Sigma_{\text{NH}_3} = 1 + K_{\text{NH}_4\text{OH}}/a_{\text{OH}^-}, \quad (5.7)$$

где K_i – численные значения констант диссоциации соответствующих комплексов.

Т а б л и ц а 10

Сводная таблица результатов обработки химического анализа пароводяной смеси скважины № 7 месторождения Крабла, Исландия [85]

Коэффициенты активности в глубинной воде								
H ⁺	0,849	KSO ₄ ⁻	0,834	Fe ²⁺	0,491	FeCl ⁺	0,828	
OH ⁻	0,826	F ⁻	0,826	Fe ³⁺	0,229	Al ³⁺	0,229	
H ₃ SiO ₄ ⁻	0,828	Cl ⁻	0,823	FeOH ⁺	0,833	AlOH ⁺⁺	0,485	
H ₂ SiO ₄ ⁻	0,485	Na ⁺	0,828	Fe(OH) ₂ ⁻	0,833	Al(OH) ₂ ⁻	0,834	
H ₂ BO ₃	0,821	K ⁺	0,823	Fe(OH) ₃ ⁻	0,481	Al(OH) ₄ ⁻	0,830	
HCO ₃ ⁻	0,828	Ca ⁺⁺	0,491	FeOH ⁺⁺	0,481	AlSO ₄ ⁺	0,830	
CO ₃ ⁻	0,476	Mg ⁺⁺	0,510	Fe(OH) ₂ ⁺	0,834	Al(SO ₄) ₂ ⁻	0,830	
HS ⁻	0,826	CaHCO ₃ ⁺	0,837	Fe(OH) ₄ ⁺	0,834	AlF ⁺⁺	0,485	
S ⁻	0,481	MgHCO ₃ ⁺	0,828	FeSO ₄ ⁺	0,833	AlF ₂ ⁺	0,834	
HSO ₄ ⁻	0,830	CaOH ⁺	0,837	FeCl ⁺⁺	0,481	AlF ₄ ⁻	0,830	
SO ₄ ⁻	0,470	MgOH ⁺	0,839	FeCl ₂ ⁺	0,833	AlF ₅ ⁻	0,476	
NaSO ₄ ⁻	0,834	NH ₄ ⁺	0,821	FeCl ₄ ⁻	0,828	AlF ₆ ⁻	0,188	
Концентрации компонентов в мг/л и lg (моль)								
H ⁺ (акт)	0,00	-6,692	Mg ⁺⁺	0,01	-6,425	Fe(OH) ₃	1,42	-4,878
OH ⁻	0,97	-4,244	NaCl	0,74	-4,899	Fe(OH) ₄ ⁻	12,82	-3,985
H ₄ SiO ₄	907,17	-2,025	KCl	0,05	-6,136	FeCl ⁺	0,00	-12,622
H ₃ SiO ₄ ⁻	3,21	-4,472	NaSO ₄ ⁻	12,44	-3,981	FeCl ₂	0,00	-16,690
H ₂ SiO ₄ ⁻	0,00	-9,149	KSO ₄ ⁻	12,04	-4,050	FeCl ⁺⁺	0,00	-23,451
NaH ₃ SiO ₄	0,33	-5,554	CaSO ₄	1,33	-5,011	FeCl ₂ ⁺	0,00	-25,819
H ₃ BO ₃	6,34	-3,989	MgSO ₄	0,16	-5,864	FeCl ₃	0,00	-28,935
H ₂ BO ₃	0,03	-6,357	CaCO ₃	0,05	-6,265	FeCl ₄ ⁻	0,00	-32,395
H ₂ CO ₃	2748,07	-1,354	MgCO ₃	0,00	-8,741	FeSO ₄	0,00	-11,926
HCO ₃ ⁻	210,42	-2,462	CaHCO ₃ ⁺	2,05	-4,692	FeSO ₄ ⁺	0,00	-21,412
CO ₃ ⁻	0,01	-6,945	MgHCO ₃ ⁺	0,01	-7,019	Al ³⁺	0,00	-25,071
H ₂ S	111,6	-2,485	CaOH ⁺	0,00	-7,220	AlOH ⁺⁺	0,00	-16,562
HS ⁻	14,78	-3,350	MgOH ⁺	0,01	-6,691	Al(OH) ₂ ⁻	0,00	-8,958
S ⁻	0,00	-11,265	NH ₄ OH	0,12	-5,463	Al(OH) ₃	0,45	-5,239
H ₂ SO ₄	0,00	-11,778	H ₄ ⁺	0,00	-7,314	Al(OH) ₄ ⁻	0,00	-8,239
HSO ₄ ⁻	3,70	-4,419	Fe ²⁺	0,00	-11,555	AlSO ₄ ⁺	0,00	-23,571
SO ₄ ⁻	82,84	-3,064	Fe ³⁺	0,00	-26,768	Al(SO ₄) ₂ ⁻	0,00	-23,946
HF	0,05	-5,579	FeOH ⁺	0,00	-10,110	AlF ⁺⁺	0,00	-19,822
F ⁻	0,71	-4,425	Fe(OH) ₂	0,00	-9,600	AlF ₂ ⁺	0,00	-16,395
Cl ⁻	38,13	-2,968	Fe(OH) ₃	0,00	-9,675	AlF ₃	0,00	-15,364
Na ⁺	140,53	-2,214	Fe(OH) ₄ ⁻	0,00	-15,008	AlF ₄ ⁻	0,00	-16,540
K ⁺	23,21	-3,226	Fe(OH) ₃ ⁻	0,00	-17,479	AlF ₅ ⁻	0,00	-19,181
Ca ⁺⁺	0,18	-5,346	Fe(OH) ₂ ⁺	0,00	-9,450	AlF ₆ ⁻	0,00	-23,506

Ионная сила = 0,00770. Ионный баланс: катионы (моль · экв) 0,00673669; анионы (моль · экв) 0,00692810; разность, %, -2,80

Т а б л и ц а 10 (окончание)

Химические геотермометры, °С

Кварц 265

Халцедон —

Na-K 269

Окислительный потенциал (В)

 $Eh(H_2S) = -0,601$, $Eh(CH_4) = -0,643$, $Eh(H_2) = -0,731$, $Eh(NH_3) = -0,61$

Произведения растворимости минералов в глубинной воде (lg П)

	теор.	расч.		теор.	расч.
Адуляр	-14,371	-14,705	Альбит	-13,939	-13,690
Ангидрит	-8,469	-9,047	Кальцит	-13,281	-12,922
Mg-хлорит	-86,501	-84,913	Флюорит	-11,065	-14,670
Ломонтит	-24,733	-24,393	Микроклин	-14,992	-14,705
Са-монтморил- лонит	-72,582	-72,752	К-монтморил- лонит	-33,655	-36,060
Na-монтморил- лонит	-34,140	-35,844	Мусковит	-17,838	-16,690
Пирротин	-9,942	-25,522	Пирит	-27,340	-29,908
Вайрацит	-24,946	-24,393	Волластонит	-17,165	-15,704
Эпидот	-38,414	-36,414	Марказит	-11,186	-29,908
Анальцим	-11,571	-11,665	Mg-монтмо- риллонит	-74,086	-73,815
Халцедон	-1,919	-2,025	Пренит	-38,016	-36,676
Гётит	-13,371	-10,263	Кварц	-2,025	-2,025
Магнетит	-15,026	-19,992	Цоизит	-38,875	-37,669

Результатом расчета является окончательная таблица (табл. 10), в которой, кроме коэффициентов активности, концентраций и Eh , приводятся и произведения активностей для реакций растворения большого набора минералов. Эта таблица дает ясное представление о степени насыщения данного геотермального флюида по отношению к наиболее распространенным минеральным фазам.

Концентрации газовых компонентов уточняются в итерационном процессе, но оказывается, что в большинстве случаев поправки весьма невелики и можно для дальнейших расчетов в пределах ошибок использовать предварительные данные по концентрациям и парциальным давлениям газов, которые мы получили, зная состав парогазовой фазы, энтальпию флюида и содержание индикаторных компонентов. Причем для скважин с избыточной энтальпией индикаторными компонентами являются Na^+ и K^+ , отношение которых в данном случае не зависит от паросодержания флюида. Если же скважина вскрывает однофазный, водный флюид, то температуру можно оценить по среднему значению между показаниями Na-K-Ca и SiO_2 -геотермометров.

Коротко перечислим основные этапы и формулы для "ручной" обработки данных химического и газового состава геотермального флюида для случая воднодоминирующей геотермальной системы.

1. Аналитические концентрации в растворе выражаются в мг/кг, а газовые – в объемных процентах в объеме сухого газа, приведенного к нормальным условиям. Для газов, кроме того, приводится значение газосодержания паровой фазы в единицах л газа/кг воды и температура, при которой проводились измерения этой величины.

2. Давление (температура) сепарации и измеренная энтальпия позволяют вычислить массовую долю пара при сепарации

$$Y_c = (H_0 - H_{в,с}) / (H_{п,с} - H_{в,с}). \quad (5.8)$$

3. Концентрация "нелетучих" компонентов в общем расходе флюида (пар+вода) равна

$$x_{0,i} = x_{c,i} (1 - Y_c), \quad (5.9)$$

где $x_{c,i}$ – аналитические концентрации в отсепарированной воде. Концентрации газовых компонентов

$$x_{0,i} = x_{c,i} Y_c, \quad (5.10)$$

где $x_{c,i}$ – концентрация газа в отсепарированном паре. На этом этапе удобно представить концентрации обоих типов компонентов в единой форме, т.е. объемные газовые концентрации переводятся в мг/кг:

$$x_{c,i} = [x_{c,i} (\text{об.}\%)] / 100 \cdot R \frac{M_i}{22,4} \frac{273}{(t^\circ\text{C} + 273)}, \quad (5.11)$$

где M_i – молекулярный вес i -го газа.

4. Оцениваем температуру на глубине с помощью геотермометра (если, конечно, она не замерена непосредственно), причем в выражение для SiO_2 -геотермометра подставляем концентрацию в мг/кг, рассчитанную в общем расходе. Если $t_{\text{Na-K}} > t_{\text{SiO}_2}$, причем различие это значительно – на несколько десятков градусов, то в забойной зоне скважины присутствует избыточный пар, массовую долю которого вычисляем, зная энтальпию флюида:

$$Y_0 = [H_0 - H_{в}(t_{\text{Na-K}})] / [H_{п}(t_{\text{Na-K}}) - H_{в}(t_{\text{Na-K}})], \quad (5.12)$$

где $t_{\text{Na-K}}$ – означает температуру, рассчитанную по Na-K-геотермометру.

5. Зная величину Y_0 , рассчитываем концентрации газовых компонентов в воде и паре на глубине при температуре $t_{\text{Na-K}}$:

$$x_{в,i} = x_{0,i} / [B_i(t_{\text{Na-K}}) Y_0 - Y_0 + 1], \quad (5.13)$$

$$x_{п,i} = x_{в,i} B_i(t_{\text{Na-K}}),$$

где $B_i(t_{\text{Na-K}})$ – коэффициент распределения i -го газа между водой и паром при температуре $t_{\text{Na-K}}$.

6. Если $Y_0 \neq 0$, то парциальное давление i -го газа определяется по его мольной доле в паре:

$$P_i = x_{i,п}^* P_0 \approx x_{i,п}^* P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad x_{i,п}^* = x_{i,п} / (55,51 M_i \cdot 1000). \quad (5.14)$$

Если $Y_0 = 0$, то парциальное давление i -го газа определяется по его мольной доле в воде и величине коэффициента Генри при глубинной температуре:
 $P_i = x_{i,в}^* Kh_i (t_{Н.а.к})$.

7. Если газосодержание велико, при расчете парциальных давлений газов в двухфазном флюиде вместо P_{H_2O} необходимо подставлять общее давление $P_{общ} = P_{H_2O} + \sum P_i$. А поскольку преобладающим компонентом геотермальных газов является, как правило, CO_2 , то $P_{общ} \approx P_{H_2O} + P_{CO_2}$ и приближенная оценка общего давления будет выражаться формулой

$$P_{общ} \approx P_{H_2O} / (1 - x_{CO_2,п}) = P_{H_2O} / (1 - B_{CO_2} x_{CO_2,в}), \quad (5.15)$$

где $x_{CO_2,п}$ представляет собой мольную долю CO_2 в глубинном паре, а $x_{CO_2,в}$ — в глубинной воде. Все величины вычисляются для температур, оцененных по гидрохимическим показателям или из прямых измерений на забое скважины.

Такая процедура обработки химико-аналитических данных позволяет оценить глубинную температуру и парциальные давления газовых компонентов для воднодоминирующих систем. Более сложный термодинамический расчет на ЭВМ равновесного состава геотермального флюида с широким набором растворенных компонентов дает возможность оценить степень насыщения раствора по отношению к минеральным фазам, а следовательно, и основу для дополнительных расчетов эволюции геотермального флюида при изменении P - T -условий, которые могут быть связаны с различными факторами и условиями эксплуатации данной геотермальной системы. Кроме того, такой подход позволяет накопить большое количество эмпирического материала по температурной зависимости абсолютных и относительных активностей, парциальных давлений газов в геотермальных флюидах различных систем в глубинных условиях, как это сделано Арнорссоном и др. [86, 88] для всех исследованных геотермальных систем Исландии.

Обработка данных для пародоминирующих систем

Как мы уже не раз отмечали, скважины "классических" паровых систем выносят на поверхность насыщенный или слабоперегретый пар, конденсат которого практически не минерализован и содержит только "летучие" компоненты. На стадиях разведки и на первых стадиях эксплуатации часть скважин таких месторождений выводят влажный пар, т.е. пароводяную смесь, но также очень малой минерализации. Поэтому обработка химико-аналитических данных для таких систем сводится к расчету парциальных давлений газовых компонентов. Оценка же глубинных температур проводится не по гидрохимическим, а по газовым показателям, с помощью газовых геотермометров, в основе применения которых лежат построения гл. 4. Чаще всего такие оценки не нужны, так как пародоминирующие резервуары в большинстве случаев имеют температуру насыщенного пара максимальной энтальпии, т.е. около $240^\circ C$. Зато с помощью газовых равновесий можно оценить долю жидкой воды в продуктивном двухфазном резервуаре — той воды, которая является малоподвижной фазой, заполняющей поровое пространство слабопроницаемых блоков нагретых вмещающих пород пародоминирующих резервуаров. Эта "иммобилизованная"

вода играет определенную роль в питании геотермального резервуара, и знание ее массовой доли важно для оценки общих водных ресурсов данной геотермальной системы.

Пусть нам известна температурная функция для парциального давления какого-то газового компонента в геотермальном флюиде. Как мы увидим ниже, такая однозначная зависимость действительно может иметь место и подтверждается многочисленными эмпирическими данными. Итак,

$$\lg P_i = A_0 + A_1/T + A_2 T. \quad (5.16)$$

Парциальное давление i -го газа в паровой фазе связано с мольной долей этого компонента и общим давлением: $P_i = x_{i,п} \cdot P_{\text{общ}}$. Если жидкая фаза находится в равновесии с паровой в геотермальном резервуаре, то i -й компонент газа распределен между водой и паром: $x_{i,п}/x_{i,в} = B_i$ в соответствии с температурной зависимостью коэффициента распределения B_i . Пусть массовая доля пара в резервуаре, как обычно, Y_0 . Тогда

$$x_{i0} = x_{i,в} D_i = x_{i,п} D_i / B_i, \quad (5.17)$$

где $x_{i,0}$ — мольная доля i -го компонента в двухфазном флюиде, питающем скважину. Поскольку $B_i \gg 1$, можно положить

$$x_{i,п} = x_{i0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_i} \right)^{-1}. \quad (5.18)$$

Следовательно, для парциального давления i -го компонента можно записать

$$P_i = x_{i,п} P_{\text{общ}} = x_{i,0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_i} \right)^{-1} P_{\text{общ}}. \quad (5.19)$$

В свою очередь, $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_j P_j$ или

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{общ}} \sum_j x_{j,0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_j} \right)^{-1} \quad (5.20)$$

Поэтому

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / \left[1 - \sum_j x_{j,0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_j} \right)^{-1} \right], \quad (5.21)$$

и, таким образом, в случае двухфазного флюида расчетное уравнение для определения парциального давления i -го газового компонента принимает вид

$$P_i = x_{i,0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_i} \right)^{-1} \left[1 - \sum_j x_{j,0} \left(Y_0 + \frac{1}{B_j} \right)^{-1} \right]^{-1} P_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5.22)$$

Комбинируя это уравнение с уравнением температурной зависимости (5.16) и переходя к концентрациям i -го газа в общем расходе флюида, т.е. к тем, которые мы получаем на опыте, имеем

$$\lg x_{i,0} = A_0 + A_1/T + A_2 T - \lg P_{\text{общ}} + \lg \left(Y_0 + \frac{1}{B_i} \right). \quad (5.23)$$

Это уравнение связывает мольную долю i -го газового компонента в геотермальном флюиде, измеренную на устье скважины, с температурой равновесия и весовой долей пара в продуктивной зоне. При $Y_0 = 0$

$$\lg x_{i,0} = A_0 + A_1/T + A_2 T - \lg P_{\text{общ}} - \lg B_i. \quad (5.24)$$

— уравнение справедливо для водных систем.

Если паросодержание в продуктивной зоне велико, порядка десятков процентов, а температура не превышает 300°C , то $Y \gg \frac{1}{B_i}$ и

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \left[1 - \frac{1}{Y_0} \sum x_{j,0} \right]. \quad (5.25)$$

Обозначив $\sum x_{j,0} = G$ общее газосодержание флюида в мольных долях, в этом случае получаем

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - G/Y_0). \quad (5.26)$$

Отсюда видно, что общее давление может значительно превышать давление насыщенного пара.

Из выведенных уравнений следует, что при известной температуре в продуктивном резервуаре по данным химического газового анализа можно в принципе оценить величину паросодержания в продуктивной зоне, предположив существование химического и фазового равновесия. Д'Аморе и др. [103] с помощью подобных рассуждений оценивали паросодержание, или "качество", геотермального флюида в продуктивных зонах пародоминирующих систем Гейзеры и Лардерелло.

В некоторых случаях имеются указания на так называемую потерю пара продуктивной зоной. Иными словами, за счет эксплуатации системы или естественной разгрузки в определенных гидрогеологических условиях скважины могут вскрывать (и вскрывают, как мы увидим ниже на примере Мутновской системы) дегазированную воду вместе с небольшой долей пара утратившую значительную часть газа. Тогда первоначальное, "невозмущенное" количество и состав газа можно было бы оценить, зная степень дегазации или соответственно массовую долю "потерянного" данной продуктивной зоной пара в предположении определенного механизма потери пара (одноактного или непрерывного) при адиабатическом испарении. Непосредственными измерениями эту величину в принципе определить невозможно. Однако косвенно, по газовому составу, в предположении, что в "невозмущенном" резервуаре имело место химическое и фазовое равновесие, нарушенное в результате дегазации, оценить степень дегазации можно. Пример расчетов степени дегазации или "потери" пара в продуктивных зонах геотермальных месторождений Новой Зеландии приводит Гиггенбах [126].

**ХИМИЧЕСКИЙ И ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЛЮИДОВ
ВЫСОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МИРА.
ГАЗОВЫЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ**

Безусловно, весь фактический материал по химии геотермальных систем, накопленный к настоящему времени, достаточно сложно представить полностью. Мы выбрали наиболее представительные и интересные, на наш взгляд, примеры (табл. 11).

Представленный фактический материал дает основу для сравнительно надежной геотермометрии высокотемпературных геотермальных систем,

Таблица 11
Характеристика геотермальных месторождений мира

№ п/п	Геотермальное месторождение № скважины	Дата отбора	t, °C	P _y , МПа	H, кДж/кг	Q, кг/с	Компоненты раствора, мг/л	
							NH ₄ ⁺	Na ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9
СССР, Камчатка								
Мутновское								
1	1	VII.82	266	1,6	1173	10	0,7	155
2	1	VIII.83	258	1,3	1194	10	2,2	142
3	18	IV.83	276	0,1	1200	—	2,8	190
Паужетское								
4	РЭ-1	VIII.83	195	0,2	792	—	2,9	1000
5	РЭ-5	VIII.83	199	0,2	834	—	2,6	1145
6	16	VIII.83	205	0,2	859	—	3,2	1007
Больше-Банное								
7	ГК-2	VI.82	161	0,1	675	—	1,2	243
Паратунское								
8	ГК-26	1980	81	—	—	—	—	252
9	ГК-31	"	84	—	—	—	0,6	280
10	ГК-32	"	85	—	—	—	—	250
11	ГК-36	"	85	—	—	—	0,5	230
Малкинское								
12	1	VI.82	88	—	—	—	1,0	193
13	9	VI.82	90	—	—	—	1,0	184
Вайракей Новая Зеландия								
14	W-28	—	240	0,98	1074	—	—	1051
15	W-72	—	247	1,2	1295	—	—	984
16	W-81	—	248	0,95	1350	—	—	984
Бродлендс								
17	B-11	—	289	1,0	1080	—	—	814
18	B-23	—	286	0,52	1265	—	—	882
19	B-25	—	298	1,68	1390	—	—	734

а также позволяет обсудить проблему установления химического равновесия в природной системе газ—вода—порода.

На конкретных примерах показано практическое применение газовых геотермометров для оценок глубинных температур по составу газов естественных термопроявлений.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕКОТОРЫХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

СССР, Камчатка

Мутновское месторождение [5, 6, 64]. Это высокотемпературное месторождение находится в 60 км к югу от г. Петропавловска-Камчатского и связано с Мутновским (Вилучинским) долгоживущим центром вулкано-

Компоненты раствора, мг/л			R, л/кг	Состав газа, об.%					
K ⁺	Ca ²⁺	SiO ₂		CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄	N ₂	NH ₃
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
СССР, Камчатка									
31	0,5	610	0,074	79,7	12,3	3,8	0,9	3,4	—
29	0,9	544	0,16	84,2	7,0	3,8	1,1	3,7	—
38	1,5	630	0,10	76,8	3,1	1,5	1,4	17,2	—
95	58	228	0,023	83,8	4,3	0,6	3,2	4,4	—
100	58	241	0,090	70,3	2,3	0,15	4,1	21,3	—
101	57	282	0,070	79,9	1,8	0,4	2,9	15,0	—
15	36	145	0,059	46,2	1,5	0,16	0,34	51,8	—
7,0	80	76	0,032	3,2	—	0,002	0,002	96,7	—
6,0	110	60	0,037	0,70	—	0,002	0,0015	99,3	—
5,0	215	65	0,041	1,80	—	0,003	0,0006	98,2	—
8,0	200	83	0,030	0,95	—	0,006	0,002	99,0	—
11	2,0	116	0,04	3,9	0,02	0,025	1,11	95,0	—
16	2,4	108	0,032	0,1	0,012	0,001	2,20	96,8	—
Новая Зеландия									
178	17	519	0,090	90,1	6,1	0,51	0,7	0,93	1,7
158	16	567	0,34	92,7	3,6	0,25	1,02	1,43	0,7
150	17	560	0,081	93,0	2,1	0,76	0,12	0,44	3,5
144	0,8	494	2,31	95,5	1,64	0,14	1,6	0,70	0,40
170	1,3	763	6,55	96,2	1,38	0,16	1,3	0,55	0,45
142	0,5	833	6,38	94,7	1,12	0,24	2,61	1,18	0,18

Таблица 11 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Каверау																	
20	К-7	—	262	0,87	1030	—	—	385	49	2,0	742	1,1	95,1	3,9	0,05	0,41	0,8	0,37
21	К-8	—	240	0,11	1030	—	—	538	72	2,1	459	1,6	93,5	2,7	0,18	2,26	1,0	0,34
22	К-16	—	248	0,92	970	—	—	228	35	0,7	—	1,2	91,8	3,2	0,21	2,83	1,3	0,63
	Нгава																	
23	NG-2	VI.78	240	0,67	—	<1	52	984	82	27	489	5,7	93,8	0,83	0,26	3,6	0,41	—
24	NG-4	XI.79	250	1,47	1048	—	33	1178	101	3,7	530	5,1	94,5	1,1	0,31	3,0	0,23	—
25	NG-9	XI.79	239	1,6	1000	—	33	1193	106	3,4	553	5,1	94,8	1,2	0,26	2,4	0,26	—
	Рейкьянесс		Исландия										Исландия					
26	8	—	250	2,0	1151	50	—	11 150	1720	1705	631	0,37	96,2	2,9	0,2	0,1	0,6	—
	Свартсенги																	
27	4	—	240	0,38	1038	40	—	8037	1245	1343	535	0,16	97,8	0,7	0,1	0,07	1,1	—
28	5	1979	240	1,9	1038	—	—	6670	1110	1033	389	0,15	93,8	1,4	0,15	0,05	4,5	—
29	6	1979	240	0,77	1038	—	—	8330	1160	1150	449	0,22	91,2	3,2	0,05	0,07	5,4	—
	Хверагерди																	
30	4	—	181	0,68	768	80	—	153	13,4	1,7	281	0,030	84,5	3,0	2,8	0,3	9,4	—
31	2	1979	182	0,55	772	—	—	168	13,8	2,2	259	0,032	86,0	11,8	1,9	0,2	0,05	—
32	6	—	215	1,0	921	—	—	164	20,7	2,2	425	0,091	68,0	3,2	1,7	0,11	26,9	—
	Несьявеллир																	
33	5	—	271	0,72	1240	23	—	101,3	18,3	0,2	532	1,2	60,2	22,5	13,1	0,48	3,6	—
34	6	1983	296	2,0	1828	29	—	59,1	10,8	0,03	447	2,3	57,4	22,3	19,0	0,10	1,2	—
35	7	—	285	0,88	1220	35	—	133	20,8	0,36	594	1,2	53,0	16,5	25,9	0,73	4,0	—
	Крабла																	
36	6	1981	300	0,28	1940	—	—	166	33	1,7	800	4,7	75,9	1,2	2,0	0,2	20,7	—
37	9	—	240	0,79	1038	40	—	194	29	2,54	576	0,32	84,3	10,6	2,7	0,32	2,1	—
38	8	1981	215	0,25	921	—	—	193	25,5	1,6	410	0,21	82,4	10,4	0,35	0,55	3,12	—
39	13	1981	325	0,41	1877	—	—	224	46,2	1,7	903	3,6	80,6	4,5	5,8	0,10	8,9	—
	Намафьядль																	
40	8	1981	246	0,98	1093	45	—	155	24,0	4,5	446	0,88	36,7	32,7	23,5	2,5	5,2	—
41	11	—	320	2,12	2355	—	—	89,2	17,0	0,39	487	3,0	18,5	12,5	28,3	0,06	40,7	—
42	4	—	270	0,86	1134	40	—	159	25,5	2,8	443	0,27	29,2	28,4	33,0	1,6	7,8	—
43	Бакки 1	—	134	—	—	—	—	—	—	—	—	0,030	2,1	0,25	—	—	97,7	—
44	Рейкхолт 1	—	133	0,2	559	8	—	110	5,5	2,7	180	0,044	38,5	1,42	0,28	0,21	59,2	—
45	Рейкьябол 1	—	152	0,4	641	10	—	102	6,2	1,3	250	0,053	33,2	0,60	0,40	0,30	65,5	—
46	Баер 3	—	109	—	—	—	—	—	—	—	—	0,022	0,08	0,02	—	—	99	—
			США										США					
47	Солтон-Си 1	1967	340	1,6	1048	—	390	50400	17500	28000	400	4,1	90	0,3	—	—	—	—
48	Пуна НGR-A	1976	357	1,17	1642	50	—	1995	224	88	890	3,8	59,0	24,7	13,6	—	2,7	—
	Палинпинон		Филиппины										Филиппины					
49	SG-1	1982	277	0,69	1147	—	—	2250	547	34,4	626	1,3	97,9	2,1	—	—	—	—
50	OK-7	—	318	0,69	1326	—	—	3161	724	118	867	6,2	97,1	2,6	—	—	0,3	—
51	Тонгонан 202	—	312	—	1395	—	—	—	—	—	—	1,1	96,5	3,5	—	—	—	—

Таблица 11 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		Мексика							
	Серро-Прието								
52	M-5	1982	299	—	1770	—	—	4868	
53	M-11	"	281	—	1667	—	—	4932	
54	M-25	"	300	—	1814	—	—	4814	
55	M-90	"	303	—	1770	—	—	3745	
	Лос-Азуфрес								
56	A-5	—	299	0,98	2167	27	10	1680	
57	A-13	—	286	0,81	1928	28,4	—	1572	
58	A-19	—	290	0,42	1402	18,4	10	1537	
		Центральная и Южная Америка							
59	Никарагуа, Момотомбо	V.84	270	0,7	—	—	2,0	2180	
60	Сальвадор, Ахуачапан, А-1	1968	230	0,1	965	107	—	4840	
61	Чили Эль-Тагио 2	—	226	0,09	947	—	2,2	5080	
	Олкейрия								
62	6	1.82	242	0,52	2350	9,0	—	498	
63	10	1.82	261	0,50	2400	—	—	783	
64	12	III.82	254	0,78	2178	—	—	485	
		Тайвань							
65	Магсао E-205	—	245	0,1	1027	—	—	5480	
		Месторождения с преобладанием пара							
		Лардерелло, Италия							
66	Коломбайя	VIII.75	229	0,24	—	2,5	—	—	
67	Пинета	"	200	0,43	—	3,1	—	—	
68	L-57	"	241	0,43	—	3,0	—	—	
69	L-155	"	222	0,49	—	4,3	—	—	
70	Габбро-6	"	242	0,74	—	14,5	—	—	
71	Габбро-1	"	240	0,74	—	12,2	—	—	
		Гейзеры, США							
72	G-1	1977	240	—	—	—	—	—	
73	G-2	"	240	—	—	—	—	—	
74	G-3	"	240	—	—	—	—	—	
75	G-4	"	240	—	—	—	—	—	
76	Среднее по 61 скважине, данные Рида и др.	1975	240	—	—	—	—	—	
		Япония, Мацукава							
77	M-1	IX.82	240	—	—	20	—	—	
78	M-2	"	240	—	—	14	—	—	
79	M-3	"	240	—	—	16	—	—	

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
		Мексика								
1080	255	656	2,18	85,6	4,9	3,14	4,13	0,54	1,60	
1150	276	650	1,57	84,9	5,8	2,1	3,8	1,6	1,83	
1103	263	580	2,30	85,0	5,7	3,15	4,11	0,55	1,55	
957	144	604	1,58	83,5	5,1	3,4	5,30	1,06	1,64	
451	10	1156	7,5	93,5	5,4	0,9	0,05	0,15	—	
394	13	918	3,0	92,0	6,7	1,0	0,04	0,25	—	
412	8,1	1058	1,42	86,5	9,6	1,8	0,02	0,41	1,6	
		Центральная и Южная Америка								
400	84	550	0,5	93,3	1,1	0,7	2,2	1,9	—	
872	341	439	0,087	70	4	20	—	6,0	—	
663	272	452	0,3	99,0	0,7	0,03	0,01	0,2	—	
		Кения								
69	0,8	741	1,9	73,2	18,3	6,1	1,2	1,24	0,001	
148	0,54	785	1,3	81,1	9,0	6,3	0,9	2,70	—	
74	0,6	853	1,1	72,2	12,6	12,8	0,6	1,90	—	
		Тайвань								
900	1470	639	0,55	92,0	5,0	0,8	0,7	1,5	—	
		Месторождения с преобладанием пара								
		Лардерелло, Италия								
—	—	—	3,3	93,0	2,4	2,9	0,5	0,65	0,5	
—	—	—	17,5	95,3	0,9	1,5	0,26	2,0	—	
—	—	—	46,1	93,8	1,75	1,8	1,7	0,8	—	
—	—	—	33,9	93,0	1,76	2,0	2,2	1,08	—	
—	—	—	69,3	96,7	0,94	1,2	0,7	0,45	—	
—	—	—	54,2	93,5	2,05	2,4	1,2	0,79	—	
		Гейзеры, США								
—	—	—	3,45	62,0	5,8	22,0	10,1	—	—	
—	—	—	1,75	75,4	5,1	10,3	9,1	—	—	
—	—	—	3,26	73,6	6,4	16,9	3,1	—	—	
—	—	—	6,67	73,5	4,5	13,9	8,1	—	—	
—	—	—	2,72	61,0	5,4	22,7	8,9	1,5	8,8	
		Япония, Мацукава								
—	—	—	10,6	92,0	5,6	0,26	0,71	1,3	0,11	
—	—	—	3,7	82,2	14,7	1,42	0,41	0,86	0,51	
—	—	—	8,7	89,3	7,5	1,26	0,77	1,26	0,72	

Таблица 11 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
СССР, Мутновское								
80	В-1	VIII.83	240	1,04	—	—	—	—
81	В-2	II.85	240	0,62	—	7	—	—
82	15	IV.83	240	—	—	—	—	—
83	16	IV.84	240	1,0	—	3	—	—
84	26	III.86	240	0,62	—	30	—	—
85	08	III.86	240	0,62	—	6	—	—
86	В-22	III.86	240	0,1	—	3	—	—

магматической активности. Оно расположено на высокогорном плато с отметками 700–900 м в непосредственной близости от действующих вулканов Мутновский и Горелый. Мутновская геотермальная система приурочена к вулcano-тектоническому грабену в зоне пересечения региональных разломов глубокого заложения северо-восточного и субмеридионального направления. Разрез сложен эффузивными и пирокластическими образованиями четвертичного возраста от основного до кислого состава, в верхнем ярусе породами вулканогенно-осадочного комплекса олигоцен-миоценового возраста.

Естественная гидротермальная активность проявлена на площади более 20 км² в основном в виде групп паровых струй и нагретых паром нисходящих источников бикарбонатно-сульфатного состава, а также большими площадями интенсивно гидротермально измененных пород. На более низких гипсометрических отметках в долинах рек разгружаются кипящие и горячие источники с маломинерализованной водой хлоридно-сульфатно-натриевого состава.

Бурением на месторождении вскрыты два продуктивных резервуара. Верхний — на глубинах 500–800 м с температурами 230–240 °С. Скважины, вскрывшие этот резервуар, выводят на поверхность пар или очень высокоэнтальпийную пароводяную смесь. Нижний резервуар на глубинах более 1300 м содержит маломинерализованную (до 1 г/л) хлоридно-натриевую воду с малым газосодержанием и высокими концентрациями кремнезема. Энтальпия пароводяной смеси из этих скважин 1050–1250 кДж/кг. Максимальная глубина бурения на 1986 г. — 2100 м, максимальная измеренная температура 305 °С.

Паужетское месторождение [40, 42]. Паужетская гидротермальная система расположена на юге Камчатки и приурочена к одноименной субкольцевой вулcano-тектонической депрессии, которая выполнена комплексом осадочных, вулканогенно-осадочных пород и вулканогенных образований различного состава: от базальтов и андезитов до риолитов, слагающих современные экстрезии.

В нижних частях разреза вскрывается толща палеоген-неогеновых морских терригенных осадков. Выше залегают вулканомиктовые песчаники, подстилающие туфы, туфобрекчии, игнимбриты, выделяемые в паужет-

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
СССР, Мутновское									
—	—	—	3,4	70,5	9,6	3,5	0,3	15,9	0,2
—	—	—	1,0	71,9	9,7	7,6	1,8	9,0	—
—	—	—	4,6	90,5	2,5	2,4	1,6	2,8	0,2
—	—	—	1,3	84,4	3,9	3,5	1,1	5,4	1,5
—	—	—	1,3	72,8	9,1	8,9	1,0	8,2	—
—	—	—	1,0	72,8	8,7	6,2	0,6	11,0	0,7
—	—	—	1,9	56,0	26,4	8,3	0,3	9,0	—

скую свиту, включающую и основную водовмещающую толщу псефитовых туфов.

Поверхностная гидротермальная активность проявляется на площади около 40 км² в долине р. Паужетка, а также на склонах и в осевой части Камбального хребта. Это горячие и кипящие источники с водой хлоридно-натриевого состава, прогретые участки грунта, паровые струи и нагретые паром нисходящие источники. Естественный расход до начала бурения составлял около 30 кг/с.

Скважинами глубиной до 800 м вскрыты воды с температурой до 219 °С. Термальные воды заключены в двух водоносных напорных комплексах, приуроченных к отложениям псефитовых туфов (верхний) и палеоген-неогеновым вулканомиктовым песчаникам (нижний).

Больше-Банное месторождение [72] расположено примерно в 70 км к юго-западу от г. Петропавловска-Камчатского в долине р. Банная и приурочено к грабенообразной структуре северо-западного простирания в области сочленения так называемой Начикинской складчато-глыбовой зоны с антиклинорием Срединного хребта Камчатки.

Район сложен толщей вулканитов от среднемиоценового до плиоценового возраста. В пределах месторождения верхняя толща разреза сложена потоками липаритовых лав и игнимбритов. В нижних толщах вскрываются потоки андезитов и туфы дацит-липаритового состава.

Выходы термальных вод в основном представлены горячими источниками с водой сульфатно-хлоридно-натриевого состава невысокой минерализации и с общим видимым расходом около 40 л/с.

Разведочными скважинами на небольших глубинах (до 500 м от поверхности) вскрыты воды со средним теплосодержанием 650 кДж/кг, также маломинерализованные и с преобладанием сульфата над хлорид-ионом. Максимальная измеренная температура составила 171,5 °С на глубине 460 м.

Паратунское месторождение [34, 71] термальных вод находится в 50 км от г. Петропавловска-Камчатского в долине р. Паратунка, представляющей собой грабен с широким (1–5 км) ступенчато-вогнутым коренным ложем. Структура выполнена вулканогенно-осадочными, эффузивными и интрузивными породами различного состава. Сверху этот комплекс

перекрыт мощным чехлом (до 250 м) относительно малопроницаемых четвертичных отложений.

Термальные источники встречаются на протяжении 32 км и приурочены, как правило, к узлам пересечения разломов. Температура источников до 80 °С. Это типичные азотные термы сульфатно-хлоридно-натриевого состава.

Разбурена большая площадь. Максимальная глубина скважин 1500 м, максимальная температура 106 °С. Общий расход скважин превышает 300 л/с воды со средней температурой 80 °С.

Малкинское месторождение. Это низкотемпературное месторождение термальных вод расположено в 130 км к северо-западу от Петропавловска-Камчатского и приурочено к оперяющему разлому северо-западного направления Центрально-Камчатского регионального глубинного разлома (шва). Малкинские термопроявления в виде нескольких групп источников тяготеют к приподнятому блоку мелового фундамента на границе с интрузией грандиоритов.

Скважинами на глубинах 600–800 м вскрыты хлоридно-сульфатно-натриевые воды с минерализацией около 1 г/л и преимущественно азотным составом газа.

Новая Зеландия

Месторождения вулканической зоны Таупо на Северном острове Новой Зеландии подробно описаны в самых различных изданиях [29, 40, 116]. Поэтому здесь мы совсем коротко охарактеризуем те системы, данные по которым используются в наших построениях, уделив чуть больше места малоизвестной геотермальной системе Нгава.

Вайракей [116, 126]. Это самое известное и давно эксплуатируемое месторождение. Геотермальный коллектор сложен комплексом пород кислого состава: риолитовые пемзы, игнимбриты, вулканогенно-осадочные образования, маломощные потоки андезитовых лав. Здесь известны разнообразные естественные термопроявления, режим которых в результате интенсивной эксплуатации системы претерпел значительные изменения. Общий расход скважин не менее 1 т/с. Скважины вскрыли однофазный водный флюид с максимальной температурой 274 °С на глубине 2254 м и средними температурами 250–260 °С. Отмечается заметное падение уровня кипения, и многие скважины в настоящее время выводят смесь с избыточной энтальпией или сухой пар.

Бродлендс [9, 126]. Район Бродлендс расположен в 20 км к северо-востоку от Вайракей. В недрах системы залегают риолитовые тела, потоки и силлы риолитов и дацитов. В основании на разных глубинах от 900 до 2000 м вскрываются граувакки и аргиллиты мелового возраста. Основные термоаномалии района связаны с системами неглубоких разломов, маркирующих погруженные риолитовые тела.

Естественная гидротермальная активность невелика. Кроме одного большого котла (Охаки-пул) площадью 850 м², здесь имеются кипящие источники общим дебитом 10 кг/с. Паровых струй нет, но есть площади с холодными газовыми выходами.

Скважинами, которых пробурено здесь около 40, вскрыты воды с

минерализацией около 3 г/л и средними температурами 260–270 °С. Максимальная температура 307 °С. Максимальная глубина бурения (1979 г.) 2420 м. Флюид отличается высокой газонасыщенностью.

Каверуа [116, 126]. Это месторождение расположено в северной части зоны Таупо и приурочено к оси сложного грабена регионального северо-восточного простирания. Стратиграфия разбуренного участка такова: аллювий и пемзовые брекчии; риолиты с прослоями туфобрекчий, пепловых туфов и песчаников; андезиты; игнимбриты; риолиты. Весь разрез выполнен породами преимущественно кислого состава. Минимальная глубина залегания пород мелового фундамента 1500 м (граувакки).

Естественные термоявления развиты на площади 0,6 км² вдоль реки Таравера. Это горячие источники с водой от хлоридно-натриевого до сульфатного состава с минерализацией до 2 г/л. Скважинами вскрыт водный резервуар с максимальной измеренной температурой 285 °С в андезитовом коллекторе. Высокое содержание углекислоты, близкое к содержаниям CO₂ в водах Бродлендс.

Нгава (Ngawha) [116, 153]. Эта весьма своеобразная геотермальная система расположена вне зоны Таупо на северной оконечности Северного острова в эрозионной речной долине, прорезанной в глинах и песчаниках.

Разрез выполнен осадочными породами позднемелового возраста: богатыми органическим веществом алевритами, сланцами, песчаниками — сильно карбонатизированными и частично пиритизированными. Верхние 500 м этой толщи плохо проницаемы и являются покровным водоупором мощного геотермального резервуара. Кайнозойский вулканизм проявлен залегающими глубже по разрезу маломощными комплексами продуктов от основного до кислого состава с преобладанием риолитовых тел.

Благодаря малой проницаемости верхнего водоупора естественная разгрузка термальных вод не превышает 2 л/с, а состав пород этого верхнего коллектора участвует в формировании химического облика разгружающихся вод: здесь отмечены чрезвычайно высокие концентрации бора (отношения Cl/B = 0,5), очень высокое газосодержание ("кипение" CO₂ в котлах), а также наиболее высокое содержание по сравнению с другими геотермальными полями аммония — до 500 мг/л. В пределах зон измененных пород отмечены прослои, обогащенные киноварью, мощностью до 20 м.

В 1978–1979 гг. на месторождении пробурены глубокие скважины (до 1900 м), открывшие газонасыщенные хлоридно-натриевые воды с минерализацией около 5 г/кг (Cl/B ~1,5) и температурой до 260 °С. Давление газа таково, что он, по-видимому, отделяется в свободную фазу на значительной глубине, образуя в верхней плохо проницаемой толще парогазовую шапку с содержанием газа до 50 мас.%. Поэтому месторождение Нгава иногда называют "газодоминирующим".

Пробы, анализы которых представлены в табл. 11, отобраны Гиггенбахом и Шепардом в 1979 г.

Исландия

Гидротермальные системы полуострова Рейкьянесс: Рейкьянесс и Свартсенги (Reykjanes, Svartsengi) [84, 171]. Выходы термальных рассолов Рейкьянесс расположены на крайней юго-западной оконечности полуострова в 1200 м от береговой линии на высотах 10–40 м над уровнем моря.

Система приурочена к западной ветви Исландской рифтовой неовулканической зоны.

Разрез сложен субгоризонтальной толщей вулканогенных пород (гиалокластиты, туфы, брекчии основного состава), подстилаемых базальтами. В нижней части геотермальный резервуар подстилается водоупором из зеленосланцевых амфиболитов.

На площади около 1 км² наблюдается все многообразие естественных термопроявлений – парящие площадки, паровые струи, грязевые котлы, кипящие высокоминерализованные источники, гейзеры. Общий естественный расход около 20 кг/с.

Скважиной № 8 на глубине 1750 м вскрыты горячие (292°С) рассолы с минерализацией чуть выше морской. На месторождении Свартсенги, разбуренном неподалеку к северо-востоку, скважины выводят более разбавленные воды из резервуаров с температурами около 240°С.

Район Хенгилл (Hengill), месторождение Хверагерди (Hveragerdi) и Несьявеллир (Nesjavellir) [88, 187]. Это один из самых значительных геотермальных районов Исландии, расположенный примерно в 30 км к востоку от Рейкьявика. Месторождение Несьявеллир находится в самой северной части района, в нескольких километрах к северо-западу от Хверагерди, на восточных склонах вулканического массива Хенгилл. Район приурочен к Срединной рифтовой зоне Исландии. Здесь многочисленны проявления кислого вулканизма: экструзивные купола, вулканогенно-осадочные комплексы четвертичного возраста. Современная вулканическая деятельность в районе отсутствует.

Район изобилует различными термопроявлениями: паровые струи, кипящие источники, котлы, гейзеры распространены на площади более 50 км².

Месторождение Хверагерди существенно водного типа, с температурами продуктивных зон 180–220°С. В 1965–1982 гг. на месторождении Несьявеллир было пробурено 5 скважин, но только в 1982 г. была начата детальная разведка месторождения, и еще 5 скважин вскрыли двухфазные зоны на глубинах 1600 м от поверхности с температурой до 297°С.

Геотермальный район Крабла–Намафьядль (Krafla–Namafjall) [88, 180]. Высокотемпературная геотермальная система Крабла находится внутри обширной (8 × 10 км²) одноименной кальдеры на севере Исландии. Вулканический комплекс Крабла приурочен к системе активных разломов рифтовой зоны.

По системам разломов происходят многочисленные трещинные излияния базальтовой лавы. Последний эпизод, оказавший влияние на геотермальную систему [180], закончился в 1975 г.

Геотермальное поле Намафьядль расположено к юго-западу в 7–8 км от Краблы и приурочено также к осевой части рифта, к системе грабен и сбросов основного, северо-восточного простирания.

Гидротермально измененные базальты прослеживаются вдоль всей зоны Крабла–Намафьядль. Многочисленные термопроявления представлены главным образом паровыми струями, грязевыми котлами и сульфатно-бикарбонатными кипящими и теплыми источниками. Разрез до глубин 2200 м сложен почти исключительно породами основного состава: первые 200 м – гиалокластиты, затем 200–300 м измененных базальтов, затем до 800 м

снова мощный комплекс гиадокластитов, перемежающийся брекчиями и маломощными телами долеритов. Ниже 1200 м вскрыты неизменные базальты, а ниже 1300 м — снова измененные базальты с маломощными телами долеритов.

Скважины, пробуренные на месторождении Крабла, вскрыли два резервуара: верхний водный с температурами 195–215 °С и нижний двухфазный с температурами до 340 °С, содержащий маломинерализованный флюид сульфатно-хлоридно-натриевого состава. Такая структура геотермальной системы весьма необычна.

На месторождении Намафьядль пробурены скважины глубиной 1000–2000 м с максимальной температурой продуктивных зон 320 °С. Интереснейшей особенностью флюидов Намафьядль является высокое содержание водорода, до 50% в объеме сухого газа. На формирование состава геотермальных флюидов Намафьядль оказали влияние процессы активного рифтогенеза и интрузии магмы на неглубокие уровни, происшедшие в 1977 г.

Отдельные данные Арнорссона и др. [88], наиболее полные и специально собранные для целей газовой геотермометрии по другим системам Исландии, главным образом низкотемпературным (100–160 °С), с преимущественно азотным составом газа, мы также использовали в корреляционных графиках "парциальное давление—температура". Дополнительные сведения об этих системах не приводятся из-за отсутствия информации.

США

Солтон-Си (Salton Sea) [116, 138]. Район Империзл-Вэлли, где расположено геотермальное месторождение Солтон-Си, — это система рифтовых долин в пределах Калифорнийского рифта и разлома Сан-Андреас. Месторождение находится к юго-востоку от одноименного озера недалеко от мексиканской границы.

Депрессия Империзл-Вэлли выполнена толщей дельтовых осадков р. Колорадо (мощностью до 6 км). Резервуаром месторождения являются аркозовые песчаники. Расположение системы контролируется тремя главными разломами, пересекающими Империзл-Вэлли и образующими блоковую структуру района. Вулканизм представлен здесь риолитовыми интрузиями, дайками, силлами плиоцен-плейстоценового возраста.

На северо-восточном берегу оз. Солтон-Си до бурения глубоких скважин отмечалась слабая термальная активность на площади 30–50 км². Это холодные грязевые котлы, несколько газифицированных источников и выходы сухой углекислоты. В 1938 г. здесь была начата коммерческая добыча CO₂ из неглубоких (100–200 м) скважин.

Между 1957 и 1963 г. на месторождении пробурено 13 скважин глубиной до 2470 м, которые вскрыли чрезвычайно минерализованный хлоридно-натриево-кальциевый рассол (25% растворенных солей) с высокими концентрациями марганца, свинца, меди, серебра и температурами 250–350 °С.

К сожалению, никакими данными, кроме весьма ограниченных данных Хельгесона, опубликованных в 1968 г., и анализов, приведенных Эллисом и Махоном по неопубликованным материалам новозеландских геохимиков, мы не располагаем. Интересной особенностью рассолов Солтон-Си,

помимо их металоносности, является почти полное отсутствие сульфата и высокое содержание аммония.

Пуна, Гавайи [144, 190]. Геотермальная система Пуна расположена в нижней части Восточной рифтовой зоны влк. Килауэа — одного из активнейших вулканов мира. Эта рифтовая зона на поверхности выражена открытыми трещинами, разломами, микрограбенами, шлаковыми конусами и жерлами последних извержений.

Под этими поверхностными проявлениями, по данным гравиметрических и магнитных исследований, прослеживается мощный дайковый комплекс, состоящий из агрегатов близко расположенных параллельных и субпараллельных даек. Средняя глубина залегания этих даек около 2200 м. Температуры в дайках, по-видимому, выше точки Кюри, т.е. 600°C . Поскольку лавы в рифтовой зоне представлены дифференцированными толleitовыми базальтами, предполагается существование внутрикоровой магматической камеры. Поверхностных термопроявлений нет. Пробурено уже несколько глубоких скважин, выводящих на поверхность при определенных режимах или чистый пар, или пароводяную смесь из продуктивного резервуара с температурой на глубине около 2000 м свыше 350°C . Опубликованы данные по первой продуктивной скважине HGR-A глубиной 1940 м, вскрывшей довольно высокоминерализованный флюид с температурой около 360°C . Скважина пробурена в апреле 1976 г.

Филиппины. Палипинон (Palinpinon) [148]

Геотермальное месторождение Палипинон расположено на юге о-ва Негрос, в пределах геотермального района Южный Негрос, занимающего площадь около 100 км^2 , и приуроченного к локальному грабену долины р. Окой между двумя андезитовыми вулканическими массивами плейстоценового возраста. Район пересекается серией разломов северо-западного простирания. В разрезе выделяются вулканиты среднего состава и вулканокластические комплексы, осадочные формации и интрузивные диорит-монцитонитовые тела.

Активная гидротермальная деятельность проявляется здесь в виде многочисленных горячих источников, разгружающихся наиболее интенсивно на 9-километровом участке вдоль р. Окой. Вода источников умеренно минерализована, до 5 г/л, от хлоридно-натриевого до сульфатно-хлоридно-натриевого состава.

Скважины глубиной до 3000 м вскрыты на глубинах от 1000 м воду с минерализацией около 10 г/л. Средние температуры в продуктивном резервуаре $270\text{--}280^{\circ}\text{C}$. Максимальная температура зарегистрирована на глубине 2900 м — 318°C .

Пробы отобраны в 1982 г.

Мексика

Месторождение Серро-Прието [162, 163]. Это одно из крупнейших геотермальных месторождений мира приурочено к рифтовой зоне Калифорнийского залива, которая к северу в США продолжается рифтовыми долинами Империзи-Велли. Серро-Прието в Мексике и Солтон-Си в США распо-

ложены в одной и той же структурной депрессии Солтон-Трог, заполненной мощными дельтовыми осадками р. Колорадо (мощность до 5 км). Осадочная толща, представленная переслаивающимися песками, глинами, песчаниками, эвапоритами и пр., залегает на гранитном фундаменте. Фундамент рассечен серией разломов северо-западного простирания, причем положение четвертичного вулкана Серро-Прието трассирует скрытый чехлом осадочных пород уступ фундамента — борт грабена, который является зоной поступления наиболее высоконагретых вод.

Естественные термопроявления на площади около 25 км² представлены паровыми струями, грязевыми котлами и кипящими источниками. Здесь пробурено большое число скважин глубиной до 3600 м. Благодаря высокой проницаемости пород коллектора месторождение отличается очень высокими расходами скважин (в среднем до 30 кг/с). Скважины вскрыли высокоминерализованный флюид (около 20 г/кг), преимущественно водный с температурами на глубине до 350°С. Образование двухфазных зон для месторождения не характерно, хотя и есть скважины, продуцирующие пароводяную смесь с избыточной энтальпией.

Это одна из наиболее изученных геотермальных систем мира, где исследования ведутся большим интернациональным коллективом ученых. Фактические данные, представленные в табл. 11, опубликованы в материалах симпозиумов по Серро-Прието [163].

Месторождение Лос-Азуфрес [143, 164]. Геотермальное поле Лос-Азуфрес находится в штате Мичоакан в 200 км северо-восточнее Мехико. Оно расположено на высоте 2600–3000 м над уровнем моря, занимает площадь около 30 км² и приурочено к Трансмексиканской неовулканической зоне, пересекающей Центральную Мексику.

Это сложная в структурном отношении система. Резервуар рассечен по крайней мере четырьмя региональными субпараллельными разломами на смещенные блоки. Породы фундамента — андезиты, перекрывающиеся вулканитами риолитового и дацитового состава.

На всей площади геотермального поля развиты разнообразные термопроявления и зоны гидротермально измененных пород. Здесь пробурено уже более 20 скважин глубиной до 2000 м, которые вскрыли двухфазный флюид в трещинном коллекторе. Максимальные температуры глубоких продуктивных зон 300°С. Многие скважины продуцируют пароводяную смесь с избыточной энтальпией, две — (1984 г.) постоянно выводят чистый пар.

Центральная и Южная Америка

Момотомбо. Никарагуа [43]. Месторождение находится недалеко от Манагуа на юго-западной окраине Никарагуанской депрессии и занимает площадь около 10 км² у подошвы активного базальтового вулкана Момотомбо. Верхняя часть разреза месторождения выполнена вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами, преимущественно андезит-базальтового состава, перемежающимися маломощными комплексами озерных отложений. В нижней части вскрыты морские отложения верхнего миоцена.

Незначительная естественная гидротермальная активность представлена выходами маломощных парогазовых струй с четырех небольших (200 м²)

термальных площадок. Предполагается, что основная разгрузка термальных вод осуществляется на дне оз. Манагуа.

К 1983 г. пробурено 35 скважин на площади 5 км². Вскрыты две продуктивные зоны: 400–600 м с температурой 230–240°С и 1200–1500 м с температурой около 300°С. Максимальная температура 327°С в скважине МТ-4 измерена на глубине 1400 м.

Ахуачапан (Ahuachapan). Сальвадор [185]. Месторождение расположено на севере Сальвадора недалеко от границы с Гватемалой и приурочено к борту рифтовой долины. Здесь сосредоточены активные вулканические аппараты, такие, как Санта-Ана и Изалько, а также современная кальдера Коатепек – вулканический комплекс, проявляющий активность в своей восточной части. Вмещающие породы, в основном вулканогенные и вулканогенно-осадочные, андезитового состава.

Естественные проявления встречаются на большой площади и представлены двумя основными типами. На нижних абсолютных отметках разгружаются слабоминерализованные (~ 2 г/л) источники с водой хлоридно-сульфатно-натриевого состава, а на верхних – паровые струи с температурой до 123°С и высоким газосодержанием.

Бурением в 60-х годах вскрыты маломинерализованные воды с температурами 220–250°С на небольших глубинах. В 1968 г. скважины глубиной свыше 1100 м вывели на поверхность высокоминерализованную воду (до 15 г/л) с температурой 228°С. Средние данные по составу флюида из скважины А-1 приведены в табл. 4.

Эль-Татио. Чили [116, 125]. Месторождение расположено в Андах вблизи боливийской границы в провинции Антофагаста на абс. отм. 4250 м в межгорной котловине, выполненной комплексом вулканогенных пород, залегающих субгоризонтально: игнимбритами, туфами, брекчиями, лавами кислого состава. В нижних частях разреза вскрываются сланцы и аргиллиты мелового возраста. Здесь зарегистрировано более 200 горячих источников, паровых струй, гейзеров. Воды источников высокоминерализованы (до 15 г/л), а низкая температура кипения (83°С) на этой высоте является причиной интенсивного упаривания источников и образования мощных отложений солей.

Скважинами глубиной до 1800 м вскрыты минерализованные воды с температурами 210–250°С. Это необычное месторождение интересно еще и тем, что здесь, в центральной части разбуренного участка, вскрыт рассол (Cl⁻ = 180–190 г/л) с температурой 180–200°С и pH2.

Кения. Олкейрия (Olkaria) [160]

Месторождение приурочено к Кенийскому рифту, принадлежащему к восточной ветви континентальной африканской системы рифтов, и расположено южнее оз. Нейваша (Naivasha) примерно в 100 км северо-западнее Найроби. Мы располагаем информацией только о химическом составе и тепловых характеристиках нескольких скважин, вскрывших двухфазный флюид на глубинах до 1100 м с температурами до 279°С. Опробование проводилось в 1982 г.

Месторождение связано с вулканическим центром Татун в Северном Тайване. Скважинами глубиной 500–1500 м в андезитах и подстилающих песчаниках на глубинах 1100 м вскрыты кислые сульфатно-хлоридные воды. Породы коллектора содержат большое количество элементарной серы. Температуры до 293°С.

Геотермальные месторождения с преобладанием пара

Лардерелло, Италия [105, 106]. Район Лардерелло, расположенный на юго-востоке Тоскании, является крупнейшим геотермальным промышленным комплексом, вырабатывающим около 3600 т/ч геотермального пара с температурой 140–220°С под давлением 0,2–0,7 МПа.

Структура района обусловлена региональным сжатием, образовавшем складчатое поднятие, протянувшееся параллельно Апеннинскому хребту, а также разломами, направленными по оси складки. Весь район отличается высокой тектонической активностью. В основании разреза залегают смятые и раздробленные кристаллические сланцы и кварциты, образующие древний кристаллический фундамент района. Эти формации перекрываются главным проницаемым комплексом эвапоритовых формаций триасового возраста, мощностью 50–100 м. Верхний комплекс пород представляет собой эффективный водоупор системы. Это неогеновые глины и глинистые сланцы. Там, где водоупор обладает небольшой мощностью и залегает непосредственно на эвапоритах, на поверхность выходят паровые струи и источники нагретых паром грунтовых вод ("лагони"). Здесь, на площади более 180 км², пробурено около 200 скважин, выводящих на поверхность только пар – насыщенный или перегретый – с глубины в среднем 650 м. На этих глубинах максимальные измеренные температуры – 240°С и пластовое давление – 3,1 МПа. Недалеко к востоку от основной площади Лардерелло, в Травале, бурением вскрыты горизонты с температурами до 270°С.

Феномен геотермального пара Лардерелло заключается в том, что даже при температуре 240°С его удельный объем настолько велик, что без дополнительного глубинного источника этого пара большой мощности на первый взгляд невозможно объяснить огромные ресурсы системы в целом. Расход 1 т/с соответствует примерно 2 км³ пара в год при температуре 240°С и давлении насыщения. Если исключить этот гипотетический источник, то приходится с неизбежностью принимать, что основные ресурсы термального пара "хранятся" в виде жидкой воды в слабопроницаемых блоках породы. Эту проблему мы уже кратко обсуждали в начале книги.

Гейзеры. США [103, 116, 175]. Это еще более мощный (по вырабатываемой энергии) источник геотермального пара, чем Лардерелло. Геотермальный район Гейзеры расположен на севере штата Калифорния примерно в 150 км к северо-востоку от Сан-Франциско.

Месторождение приурочено к зоне разломов северо-западного простирания, являющихся продолжением региональной системы разломов Сан-Андреас. Эта очень сложная в тектоническом отношении структура состоит из гетерогенного комплекса интенсивно деформированных и умеренно метаморфизованных песчаников, аргиллитов, кремнистых сланцев и мафичес-

ких изверженных пород. В подчиненном, но значительном объеме выделяются комплексы серпентинитов, известняков, амфиболитов, породы голубосланцевой фации. По-видимому, источником тепла для геотермального резервуара Гейзеров является магматический очаг, расположенный, по геофизическим данным, на глубине 10 км под оз. Клир-Лэйк (Clear Lake), с которым связаны вулканические породы разнообразного, главным образом кислого состава раннечетвертичного возраста. Поверхностные термопроявления в самом районе месторождения — это несколько маломощных паровых струй, грязевые котлы и теплые, нагретые паром источники.

Пробурено более 170 скважин диаметром до 40 см до максимальной глубины 3120 м (большинство до 1200–2000 м). Средний расход скважины 15 кг/с сухого или слегка перегретого пара с газосодержанием около 0,5 мас. %. Средняя температура продуктивного резервуара — 240°C.

Данные по газовому составу противоречивы [173, 175].

Мацукава. Япония [202]. Это геотермальное месторождение расположено на севере о-ва Хонсю в вулканическом районе Хашимантай. Верхняя толща сложена четвертичными авгит-гиперстеновыми андезитами, мощность ее около 150 м, она является водоупором. Андезиты подстилаются мощным слоем (1000 м) игнимбринов, перемежающихся комплексами лав и туфов дацитового и андезитового состава. В основании залегают морские осадочные породы миоценового возраста (сланцы, песчаники, брекчии) мощностью до 500 м. В нижней части разреза вскрываются зеленые туфы с комплексами даек порфиритов.

Поверхностная гидротермальная активность незначительна. Это малодебитные углекисло-сероводородные теплые источники (20–50°C) с водой сульфатно-натриево-кальциевого состава, минерализацией менее 0,5 г/л и содержанием SiO₂ до 400 мг/л.

10 скважин глубиной до 1600 м выводят на поверхность сухой или перегретый пар (перегрев достигает 70°C). Температура продуктивных зон 240–280°C. Самые первые продуктивные скважины вскрыли воду сульфатно-натриевого состава с очень высоким содержанием кремнекислоты [116]. За короткое время во всех продуктивных скважинах доля пара увеличилась до 100%.

СРАВНЕНИЕ НАБЛЮДАЕМЫХ И РАСЧЕТНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Из фактических данных по геотермальным месторождениям мира (см. табл. 11) рассчитаем величины парциальных давлений газовых компонентов по схеме, рассмотренной в гл. 5. В таблицах даны концентрации газовых компонентов в объеме сухого газа и газосодержание пароводяной смеси. Если скважина вскрывает однофазный флюид, допустим воду, то представленные данные с определенной точностью отвечают концентрациям газов в глубинной воде. Парциальное давление рассчитывается тогда по формуле $\lg P_i = \lg x_i + \lg Kh_i$, где x_i — мольная доля i -го газа в воде. Константа Генри рассчитывается для измеренной температуры или, если таких данных нет, для средней "гидрохимической" температуры по SiO₂- и Na-K-Ca-геотермометрам. Если минерализация превышает 10 г/кг,

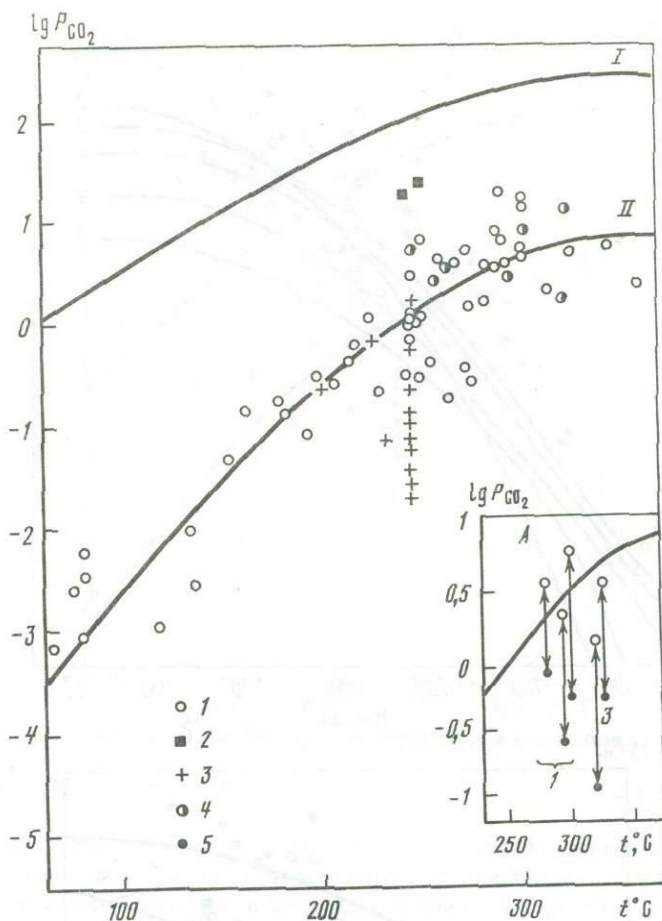


Рис. 30. Корреляционный график $\lg P_{CO_2}$ —температура для исследованных геотермальных систем

I — рассчитанные $\lg P_{CO_2}$ для системы графит— CO_2 ; *II* — среднее из кривых (2—5) на рис. 22. 1—5 — точки для геотермальных систем: 1 — для воднодоминирующих, 2 — для системы Нгава, 3 — для пародоминирующих, 4 — для скважин с избыточной энтальпией, 5 — для исландских систем

A — парциальные давления CO_2 , рассчитанные для скважин с избыточной энтальпией по истинному паросодержанию в забойной зоне (верхние точки) и для полностью водного флюида: 1 — Лос-Азуфрес, 2 — Намафьядль, 3 — Палингинон

то вместо Kh_i рассчитываются $Kh_{i, s}$ — значения константы Генри с поправкой на высаливание по формуле (2.20), приведенной в гл. 2.

Если скважина вскрывает двухфазный флюид, то парциальные давления газовых компонентов в пластовых условиях равны их парциальным давлениям в паровой фазе. Следовательно, нужно оценить количество паровой фазы в забойной зоне и распределить общую газовую концентрацию между водой и паром. Как это делается, показано в гл. 5 на примере скважины №7 исландского месторождения Крабла.

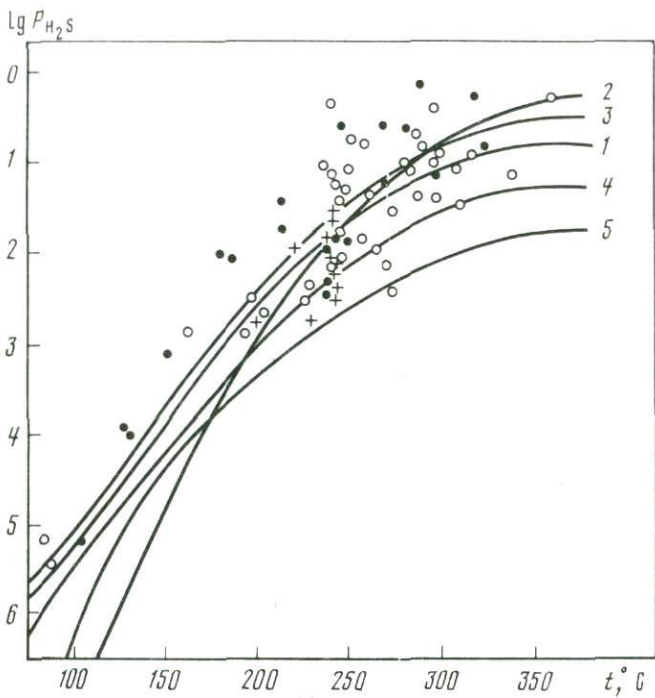


Рис. 31

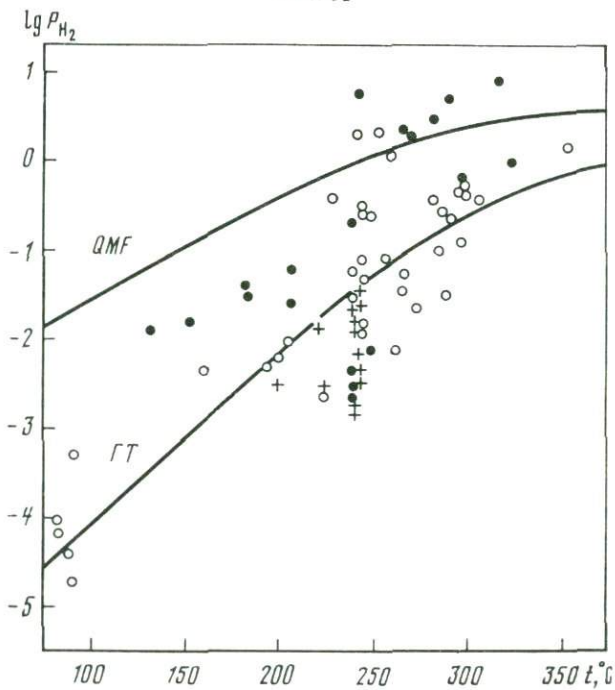


Рис. 32

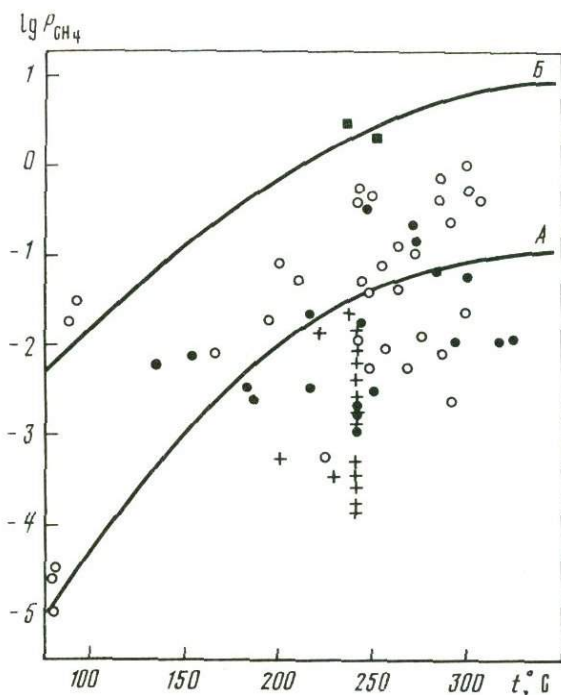


Рис. 33. Корреляционный график $\lg P_{\text{CH}_4}$ – температура для исследованных геотермальных систем

Усл. обозначения см. на рис. 30

Фактически мы проводим калибровку температурных зависимостей парциальных давлений газовых компонентов в природных геотермальных флюидах. В случае скважин, выводящих флюид с избыточной энтальпией, возникает нетривиальная проблема интерпретации рассчитанных значений парциальных давлений. Если наличие пара в забойной зоне скважины есть свойство невозмущенного резервуара, то в этом случае в равновесии должно устанавливаться парциальное давление, отвечающее P - T -условиям и фазовому состоянию в резервуаре. Однако в большинстве случаев избыточная энтальпия, т.е. наличие избытка пара в продуктивных зонах, имеет вторичную природу: двухфазные зоны образуются в результате бурения – нарушения естественных P - T -условий. По ряду причин, которые уже обсуждались в начале книги, главным образом в условиях малой проницаемости, из-за разной подвижности воды и пара, а также большой температурной инерционности пород коллектора вскипает вода в первоначально полностью водном однофазном резервуаре. При этом, по-видимому, общее ко-

Рис. 31. Корреляционный график $\lg P_{\text{H}_2\text{S}}$ – температура для исследованных геотермальных систем

Усл. обозначения см. на рис. 30. Кривые (1–5) те же, что и на рис. 20

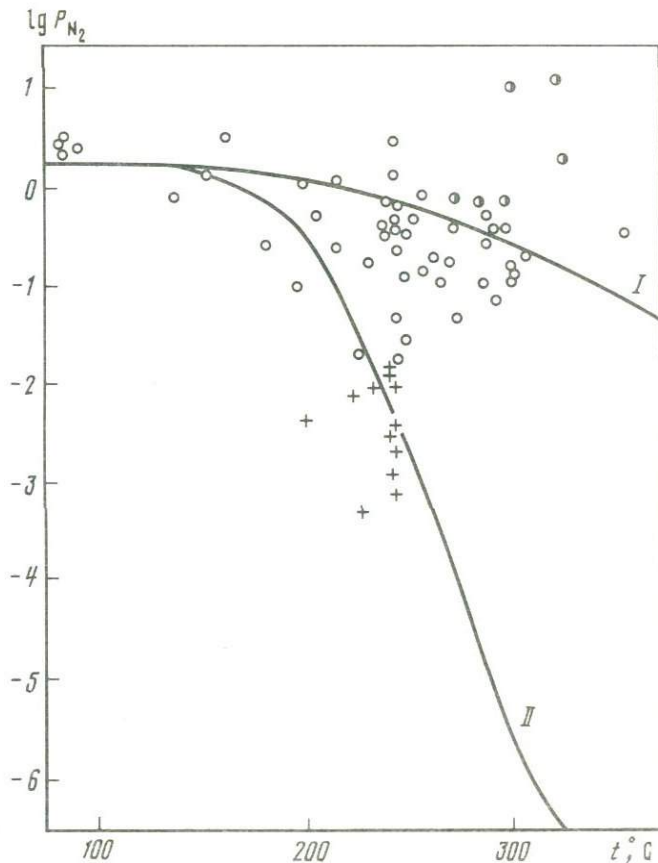
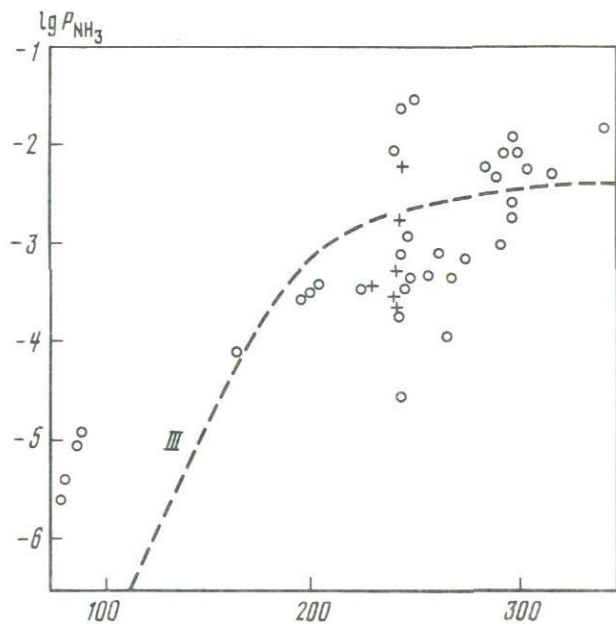
Рис. 32. Корреляционный график $\lg P_{\text{H}_2}$ – температура для исследованных геотермальных систем

Усл. обозначения см. на рис. 30

Рис. 34. Корреляционные зависимости $\lg P_{\text{NH}_3}$ и $\lg P_{\text{N}_2}$ от температуры для исследованных геотермальных систем

I-III – температурные функции: *I* – рассчитанные для атмосферного азота, *II*, *III* – для равновесия азота с аммиаком при постоянной концентрации общего азота

Усл. обозначения см. на рис. 30



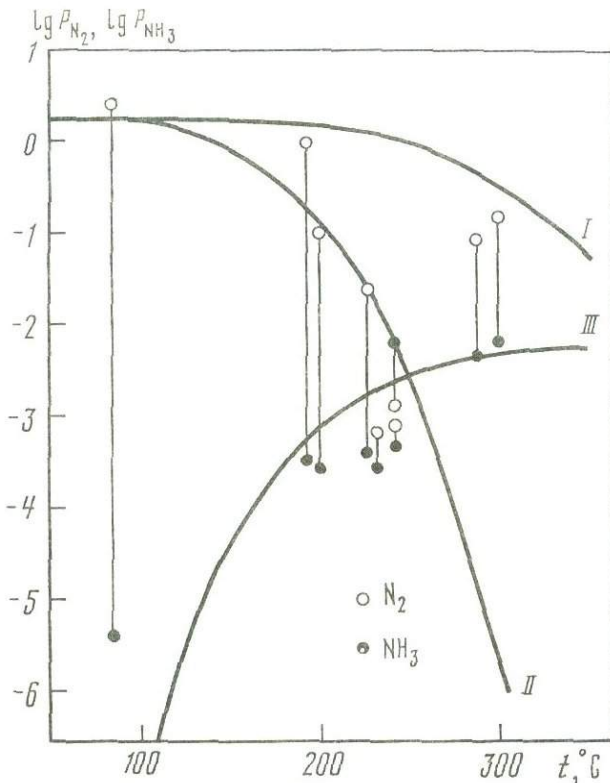


Рис. 35. Сопряженные точки $\lg P_{\text{NH}_3} - \lg P_{\text{N}_2}$ для некоторых исследованных геотермальных систем

Температурные функции I–III те же, что на рис. 34

личество растворенного в ней газа должно сохраниться, но парциальные давления, естественно, падают. Следовательно, для калибровки правильнее рассчитывать парциальные давления в невозмущенном резервуаре, который мы во всех случаях, когда скважины выносят на поверхность пароводяную смесь, будем считать полностью водным. Неопределенность тогда возникает только в тех случаях, когда скважина выводит чистый пар. Для месторождений с преобладанием пара: Лардерелло, Гейзеры, Мацукава, для верхней паровой зоны Мутновского месторождения — мы приведем значения парциальных давлений, рассчитанные для чисто паровой фазы, понимая, что эти величины не отражают истинных фазовых условий в продуктивных зонах.

Если известны парциальные давления водорода и сероводорода, то можно рассчитать летучести кислорода и серы в пластовых условиях по равновесиям $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}$. Константы этих равновесий уже использовались при выводе температурных функций для P_{H_2} и $P_{\text{H}_2\text{S}}$ (уравнения (3.26) и (4.8)).

Рассчитанные парциальные давления всех газовых компонентов, летучести кислорода и серы приведены в табл. 12 вместе с измеренными или рассчитанными температурами соответствующих продуктивных зон месторождений. На рис. 30–35 построены графики корреляционных зависимос-

Таблица 12

Некоторые параметры продуктивных зон геотермальных месторождений
(рассчитано по данным табл. 11)

№ п/п	Месторождение, № скв.	t, °C	Логарифмы парциальных давлений, бар		
			CO ₂	H ₂ S	H ₂
1	2	3	4	5	6
СССР, Камчатка					
Мутновское					
1	1	266	-0,76	-1,98	-1,44
2	1	258	-0,38	-1,87	-1,05
3	18	276	-0,69	-2,48	-1,79
Паужетское					
4	РЭ-1	195	-1,04	-2,82	-2,32
5	РЭ-5	199	-0,51	-2,50	-2,23
6	16	205	-0,59	-2,72	-2,07
7	Больше-Банное ГК-2	161	-0,86	-2,88	-2,35
Паратунское					
8	ГК-26	81	-2,48	-	-4,38
9	ГК-31	64	-3,10	-	-4,46
10	ГК-32	85	-2,60	-	-4,18
11	ГК-36	85	-3,02	-	-4,01
Малкинское					
12	1	88	-2,27	-5,16	-3,26
13	9	90	-3,94	-5,47	-4,75
Новая Зеландия					
Вайракей					
14	W-28	240	-0,56	-2,16	-1,50
15	W-72	247	0,04	-1,80	-1,82
16	W-81	248	-0,54	-2,13	-1,85
Бродлендс					
17	B-11	289	0,72	-1,42	-1,54
18	B-23	286	1,19	-1,04	-1,01
19	B-25	298	1,11	-1,46	-0,94
Каверау					
20	K-7	262	0,51	-1,30	-2,11
21	K-8	240	0,74	-1,24	-1,25
22	K-16	248	0,58	-1,31	-1,36
Нгава					
23	NG-2	240	1,29	-1,20	-0,54
24	NG-4	250	1,22	-1,15	-0,57
25	NG-9	239	1,25	-1,08	-0,58
Исландия					
26	Рейкьянесс 8	250	-0,07	-1,84	-2,11
27	Свартсенги 4	240	-0,14	-2,32	-2,57

Логарифмы парциальных давлений, бар				
CH ₄	N ₂	NH ₃	fO ₂	fS ₂
7	8	9	10	11
СССР, Камчатка				
-2,17	-0,93	-3,90	-35,7	-13,3
-2,01	-0,87	-3,33	-37,3	-14,1
-1,91	-1,31	-3,20	-34,1	-13,3
-1,70	-1,00	-3,56	-42,4	-15,8
-1,04	0,02	-3,58	-42,0	-15,2
-1,32	-0,30	-3,45	-41,6	-15,7
-2,15	0,54	-4,12	-45,9	-17,0
-4,60	0,42	-	-58,7	-
-4,72	0,44	-5,56	-62,7	-
-5,00	0,54	-	-58,2	-
-4,62	0,41	-5,35	-58,5	-
-1,74	0,52	-5,01	-59,3	-24,4
-1,54	0,44	-4,98	-55,9	-21,7
Новая Зеландия				
-1,82	-1,74	-3,76	-36,2	-10,6
-1,31	-0,9	-3,45	-37,1	-12,8
-2,25	-1,87	-3,38	-34,9	-11,0
-0,58	-0,56	-3,08	-33,4	-11,3
-0,19	-0,22	-2,65	-36,3	-13,3
0,01	-0,16	-2,70	-33,7	-12,3
-1,30	-0,73	-3,16	-38,1	-14,2
-0,26	-0,33	-3,13	-39,0	-13,1
-0,33	-0,39	-2,95	-37,9	-12,7
0,50	-0,16	-2,06	-40,4	-14,4
0,31	-0,46	-1,51	-39,2	-13,4
0,28	-0,40	-1,60	-40,4	-13,8
Исландия				
-2,51	-1,51	-	-36,2	-12,2
-2,67	-1,28	-	-36,3	-12,6

Таблица 12 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
28	5	240	-0,24	-2,40	-2,37	-2,97	-0,45	-	-36,7	-13,2
29	6	240	-0,08	-1,99	-2,63	-2,74	-0,40	-	-36,2	-11,8
	Хверагерди									
30	4	181	-0,78	-2,07	-1,37	-2,45	-6,63	-	-46,3	-16,8
31	2	182	-0,90	-2,04	-1,51	-2,60	-	-	-45,8	-16,4
	Несьявеллир									
32	6	215	-0,46	-1,77	-1,21	-2,48	0,12	-	-42,0	-15,1
33	5	271	0,65	-0,61	-0,35	-0,80	-0,11	-	-38,9	-14,0
34	6	296	0,41	-0,17	0,69	-1,95	-0,43	-	-37,7	-13,2
35	7	285	0,22	-0,68	0,48	-1,16	-0,15	-	-37,8	-14,4
	Крабла									
36	6	300	0,90	-1,22	-0,20	-1,24	1,04	-	-35,0	-13,8
37	9	240	0,01	-1,86	-0,70	-1,74	0,51	-	-40,1	-15,4
38	8	215	-0,24	-1,45	-1,69	-1,60	-0,68	-	-41,2	-13,6
	Намафьядль									
39	13	325	0,66	-0,91	-0,06	-1,91	0,32	-	-33,2	-12,3
40	8	246	0,05	-0,59	-0,76	-0,45	0,14	-	-42,3	-15,6
41	11	320	0,21	-0,29	0,85	-1,95	1,2	-	-35,4	-13,0
42	4	270	-0,50	-1,26	0,26	-0,62	-0,41	-	-36,5	-13,5
43	Бакки 1	134	-2,57	-4,03	-	-	-	-	-	-
44	Рейкхолт 1	133	-2,02	-3,94	-1,97	-2,24	-0,11	-	-52,8	-21,7
45	Рейкьябол 1	152	-1,37	-3,14	-1,88	-2,16	0,11	-	-49,7	-19,3
46	Баер 3	109	-2,99	-5,22	-	-	-	-	-	-
	США							США		
47	Солтон-Си 1	340	0,7	-1,18	-	-	-	-0,82	-	-
48	Пуна HGP A	357	0,36	-0,32	0,08	-	-0,45	-	-30,7	-10,5
	Филиппины							Филиппины		
	Палинпинон									
49	1	277	0,56	-1,52	-	-	-	-	-	-
50	7	318	1,02	-0,91	-	-	-	-2,30	-	-
51	Тонгонап 202	312	0,23	-1,50	-	-	-	-	-	-
	Мексика							Мексика		
	Серро-Прието									
52	M-5	299	0,60	-1,04	-0,29	-0,25	-0,80	-2,12	-34,9	-14,6
53	M-11	281	0,54	-1,02	-0,48	-0,31	-0,42	-2,23	-36,3	-12,9
54	M-25	300	0,62	-0,93	-0,28	-0,25	-0,86	-2,12	-34,9	-12,5
55	M-90	303	0,43	-1,15	-0,43	-0,32	-0,68	-2,20	-34,3	-12,6
	Лос-Азуффес									
56	A-5	299	1,17	-0,43	-0,30	-1,65	-0,92	-1,95	-34,9	-11,5
57	A-13	286	0,83	-0,70	-0,55	-2,04	-0,98	-	-35,6	-11,9
58	A-19	290	0,46	-0,88	-0,65	-2,62	-1,11	-2,30	-35,1	-12,0
	Центральная и Южная Америка							Центральная и Южная Америка		
59	Никарагуа, Момотомбо	270	0,12	-2,21	-1,37	-0,97	-0,76	-3,34	-35,6	-13,8
60	Сальвадор, Ахуачапан	230	-0,62	-2,32	-0,41	-	-0,75	-	-41,8	-17,3
61	Чили, Эль-Татио	226	0,07	-2,53	-2,67	-3,26	-1,67	-3,49	-37,8	-13,3

Таблица 12 (окончание)

1	2	3	4	5	6
		Африка, Кения			
	Олкейрия				
62	6	242	0,70	-0,34	0,34
63	10	261	0,51	-0,86	0,06
64	12	254	0,42	-0,76	0,34
		Китай, Тайвань			
65	Матсао E-205	245	0,25	-1,44	-1,10
		Месторождения с преобладанием пара			
	Италия, Лардерелло				
66	Коломбайя	229	-1,17	-2,76	-2,68
67	Пинета	200	-0,69	-2,74	-2,50
68	L-57	241	0,07	-1,73	-1,66
69	L-155	222	-0,22	-1,95	-1,90
70	Габбро-6	242	-0,26	-1,75	-1,64
71	Габбро-1	240	0,13	-1,53	-1,47
	США, Гейзеры				
72	G-1	240	-1,25	-2,27	-1,69
73	G-2	240	-1,46	-2,63	-2,32
74	G-3	240	-1,20	-2,26	-1,84
75	G-4	240	-0,89	-2,10	-1,61
76	G-5	240	-1,26	-2,41	-1,79
	Япония, Мацукава				
77	M-1	240	-0,58	-1,75	-2,85
78	M-2	240	-1,08	-1,83	-2,82
79	M-3	240	-0,68	-1,76	-2,50
	СССР, Мутновская				
80	B-1	240	-1,20	-2,06	-2,50
81	B-2	240	-1,72	-2,59	-2,70
82	15	240	-0,96	-2,52	-2,53
83	16	240	-1,54	-2,87	-2,32
84	26	240	-1,60	-2,50	-2,51
85	08	240	-1,72	-2,64	-2,78
86	B-22	240	-1,55	-1,88	-2,38

тей: логарифм парциального давления—температура, а также изображены основные температурные функции, рассчитанные в гл. 4 и отвечающие равновесиям флюид—порода.

Если в оригинальном анализе приводится концентрация аммиака в газовой фазе, то расчет P_{NH_3} приводится так же, как и для других газов. Если же аммиак приводится в виде аммония, растворенного в отсепарированной воде, то для расчета концентрации аммиака в общем расходе используются данные по энтальпии и температуре сепарации.

На примере CO_2 показано, как отличаются парциальные давления, рас-

7	8	9	10	11	
		Африка, Кения			
	-0,47	-0,17	-4,58	-41,9	-14,4
	-0,88	-0,12	-	-39,3	-14,2
	-1,08	-0,30	-	-40,6	-14,8
		Китай, Тайвань			
	-1,26	-0,65	-	-38,7	-13,6
		Месторождения с преобладанием пара			
	-3,45	-3,33	-3,45	-37,4	-13,7
	-3,26	-2,37	-	-41,4	-15,1
	-1,68	-2,01	-	-38,1	-13,2
	-1,86	-2,16	-	-39,8	-13,9
	-1,86	-2,07	-	-38,0	-13,3
	-1,76	-1,95	-	-38,5	-13,2
	-2,04	-	-	-38,1	-14,3
	-2,38	-	-	-36,8	-13,7
	-2,57	-	-	-37,8	-14,0
	-1,84	-	-	-38,3	-14,1
	-2,19	-2,97	-2,20	-37,9	-14,4
	-2,67	-2,43	-3,48	-35,8	-10,9
	-3,48	-3,10	-3,29	-35,8	-11,1
	-2,90	-2,70	-2,75	-36,5	-11,6
	-3,57	-1,84	-3,74	-36,5	-12,2
	-3,32	-2,62	-	-36,1	-12,9
	-2,71	-2,47	-3,61	-36,4	-13,1
	-3,42	-2,73	-3,29	-35,6	-13,0
	-3,46	-2,55	-	-36,5	-13,1
	-3,80	-2,54	-3,73	-35,9	-12,8
	-3,82	-2,34	-	-36,7	-12,1

считанные по данным для скважин с избыточной энтальпией, в том случае, когда парциальное давление рассчитывается по истинному массовому паросодержанию в забойной зоне и когда геотермальный флюид считается изначально полностью водным.

Углекислый газ

На рис. 30,а,б построены две расчетные температурные функции: "средняя" зависимость lgP_{CO_2} от температуры, полученной усреднением всех термодинамических кривых, показанных на рис. 22, и зависимость lgP_{CO_2} —

температура для случая, когда P_{CO_2} контролируется реакцией C (графит) + $\text{O}_2 = \text{CO}_2$. Вторая зависимость моделирует систему, в недрах которой графит в какой-то степени представляет осадочное органическое вещество.

Точки для скважин с избыточной энтальпией рассеяны вблизи расчетной "равновесной" зависимости в общем так же, как и остальные. Вся совокупность данных, кроме CO_2 пародоминирующих систем и системы Нгава, позволяет утверждать, что гипотеза о химическом равновесии углекислого газа с водой и породой вполне оправдана. Следовательно, в достаточно гидрологически "зрелой" геотермальной системе источником CO_2 , вероятней всего, являются буферные системы Са—силикат—кальцит—вода. Скорости этих буферных реакций неизвестны, но, по-видимому, они недостаточно велики. Об этом говорят заметно пониженные значения P_{CO_2} для интенсивно эксплуатируемых водных систем типа Вайракей, где за счет вторичного парообразования и дегазации зафиксировано падение концентраций CO_2 и H_2S во времени [132]. Этот эффект наблюдался и наблюдается нами и на скважинах Мутновского месторождения, где выпуски из скважин верхнего двухфазного резервуара привели к заметной дегазации воды более глубокого продуктивного горизонта, вскрытого скважиной № 1 [62].

Д'Аморе и др. [109] численно решали задачу об изменении во времени выноса CO_2 из пародоминирующего продуктивного резервуара Лардерелло, параметрически задавая константу скорости буферной реакции и количество "иммобилизованной" воды в породах коллектора. При некоторых значениях параметров были получены кинетические кривые расхода CO_2 , близкие к наблюдаемым.

Система Нгава уникальна по многим показателям, и прежде всего по газосодержанию. Следует, правда, отметить, что самые первые скважины вскрыли газовую шапку в плохопроницаемых толщах.

Точно такой же эффект наблюдался при бурении скважин в районе Монт-Амиата в 80 км от Лардерелло, где первые выпуски дали парагазовую смесь с содержанием CO_2 до 80 мас.%. В дальнейшем содержание CO_2 в скважинах этой площади уменьшилось до высокого, но достаточно характерного для района Лардерелло в целом значения — 8% [116]. Тем не менее содержание CO_2 во флюидах Нгавы более чем на порядок превышает расчетное для силикатной буферной системы. Высокие содержания аммиака, бора, большая мощность карбонатизированных осадочных толщ в разрезе системы, их значительная насыщенность органикой в общем не противоречат предположению, что парциальное давление CO_2 здесь может контролироваться "органическим" буфером CO_2 , т.е. и в данном случае речь идет о равновесии, а не о постороннем источнике углекислоты.

Сероводород

Фактические данные для парциальных давлений сероводорода, представленные на рис. 31, показывают закономерный рост $P_{\text{H}_2\text{S}}$ с увеличением температуры. Отклонения от расчетных зависимостей наиболее заметны при температурах выше 250°C и связаны, по-видимому, не только с индивидуальными особенностями конкретных геотермальных систем и способами химического контроля давлений H_2S (окислительно-восстановитель-

ная обстановка, состав минеральных ассоциаций), но и с неопределенностью фазового состояния флюида в продуктивных зонах, а также со степенью дегазации водных резервуаров.

Тем не менее можно с определенностью утверждать, что природная система сероводород–вода–порода во всем рассмотренном температурном интервале близка к равновесию.

Водород

Точки фактических данных для исландских геотермальных систем выделены на рис. 32. Практически все эти точки расположены выше расчетной температурной зависимости, полученной в предположении, что P_{H_2} контролируется гидротермальным буфером летучести кислорода. Исключением являются данные по высокоминерализованным флюидам Рейкьянесс и Свартсенги, которые, наоборот, группируются ниже расчетной зависимости. Данные же по другим системам, кроме Нгавы, вполне удовлетворительно ложатся на расчетную ГТ-кривую. В недрах системы Нгава, как мы уже говорили, в формировании газового состава, вероятно, принимает участие осадочное органическое вещество. Повышенное содержание водорода в гидротермах Исландии является уже давно установленным фактом. В.И. Кононов в своей классификации термальных вод [29] специально выделяет "водородные" термы, имея в виду именно исландские геотермальные системы, в частности систему Намафьядль, отличающуюся наиболее высокими содержаниями водорода в водах естественных термоявлений и в скважинных растворах.

Из рис. 32 видно, что точки для исландских систем тяготеют к линии, рассчитанной для ситуации, когда давление водорода контролируется буфером кварц–магнетит–фаялит (QMF). Именно этот буфер наилучшим образом отражает окислительно-восстановительную обстановку в базальтовых расплавах и контролирует концентрации окисляемых компонентов магматических газов [11, 24, 121]. Вероятнее всего, между наблюдаемой закономерностью и геолого-структурным положением Исландии, развитием ее геотермальных систем в главной рифтовой зоне, в оси спрединга срединно-океанического хребта имеется определенная связь. Видимо, это все же косвенная связь, а не прямое дополнительное поступление водорода из зон магматических расплавов. В гл. 4 при обсуждении окислительно-восстановительных буферных свойств гидротермальной системы мы упоминали работы по калибровке лабораторных буферов QMF и HM, где было показано, что равновесие по водороду при 300°С устанавливается за время около суток. Ниже будет показано на основе немногочисленных пока данных, что во многих случаях изотопный состав молекулярного равновесия водород–вода соответствует изотопному равновесию с водой при температуре (измеренной или оцененной) продуктивной зоны. Такие данные имеются и для системы Намафьядль [180]. Следовательно, для доказательства непосредственного потока водорода из глубины, в геотермальный флюид необходимо предложить подходящий механизм, который не противоречил бы основным представлениям об интенсивности массопереноса в недрах геотермальных систем и одновременно обеспечивал перемеще-

ние больших количеств водорода через толщу водонасыщенных пород со скоростью порядка километров в сутки.

В общем, эта проблема еще ждет своего решения.

Корреляция же рассчитанных P_{H_2} и температуры для других, "не исландских" геотермальных систем вполне удовлетворительна, чтобы можно было предположить установление химического равновесия в системе водород-вода-порода во всем "гидротермальном" интервале температур 100–350°C.

Метан

Точки фактических данных, отложенные на рис. 33, рассеяны довольно беспорядочно, максимально в пределах четырех порядков при температурах 240–250°C. Определенный тренд роста P_{CH_4} с увеличением температуры имеется за счет данных в низкотемпературной области. Интересно следующее: а) данные по системе Нгава снова, как и для CO_2 , попадают на температурную функцию, рассчитанную для системы с графитом, моделирующую, как уже было сказано, присутствие осадочного органического вещества, б) на расчетную температурную функцию легли точки для систем Лардерелло и Гейзеры. Второе обстоятельство интересно тем, что именно на примере этих систем довольно убедительно было показано наличие метанового равновесия (или равновесия Фишера-Тропша, как его иногда называют в зарубежной литературе), которое предлагалось как один из надежных геотермометров [105, 126]. Сопоставление большого числа данных не позволяет нам утверждать, что метан находится в химическом равновесии с другими компонентами геотермальных газов, хотя в некоторых случаях близость к равновесию отрицать нельзя [57].

Азот и аммиак

Весьма интересные и неожиданные результаты получились для парциальных давлений азота и аммиака. На рис. 34 фактические данные сравниваются с температурными функциями, построенными по модели атмосферного азота в геотермальном флюиде. Выделены точки P_{N_2} для скважин с избыточной энтальпией, лежащие выше линии "инертного" атмосферного азота. Все остальные значения парциальных давлений азота в общем ложатся между двумя линиями: "инертного" азота и "активного" азота, построенными в предположении установления равновесия в системе азот-водород-аммиак при сохранении общего количества азота в системе, равного его содержанию в метеорных водах.

Парциальное давление аммиака не только растет с ростом температуры, но и обнаруживает температурную зависимость, достаточно близкую к расчетной, полученной для закрытой системы азот-аммиак; до температур 250°C достаточное количество точек P_{N_2} ложится близко к круто спадающей кривой "активного" азота, которая как раз вблизи 250°C пересекается с кривой P_{NH_3} . Выше 250°C большинство точек P_{N_2} тяготеет к кривой "инертного" азота, хотя давления аммиака остаются довольно близкими к теоретическим.

На рис. 35 показаны пары азот-аммиак в температурном интервале до 250°C. Видно, что в общем есть определенная тенденция к сближению

P_{N_2} и P_{NH_3} по мере достижения 250°C . К сожалению, мы не располагаем данными по содержанию аммиака в исландских геотермальных системах; в некоторых из них обнаруживается избыточный по отношению к атмосферному азот.

Данные, представленные нами по азоту и аммиаку, можно, по-видимому, интерпретировать следующим образом. Источником аммиака в геотермальных флюидах с большой вероятностью является азот, вернее, реакция синтеза аммиака из азота и водорода, равновесие которой контролируется водородным гидротермальным буфером. Повышенные содержания, а следовательно, и парциальные давления NH_3 формируются за счет термической деструкции осадочного органического материала. Об этом свидетельствуют данные по системам Нгава и Гейзеры.

Источником азота являются главным образом метеорные воды, питающие геотермальные системы. "Избыточный" азот, вероятнее всего, — артефакт. Чем выше температура системы, тем ниже концентрация азота в сухом газе (за исключением той же системы Намафьядль, см. табл. 11). А чем ниже концентрация азота в отобранном газе, тем больше вероятность попадания части этого азота в пробу газа из воздуха при отборе или анализе.

Летучести кислорода и серы

Расчет летучести кислорода проводился по фактическому парциальному давлению водорода:

$$f_{O_2} = K_v(P_{H_2O}/P_{H_2})^2. \quad (6.1)$$

Летучесть серы определялась по фактическим парциальным давлениям сероводорода и водорода:

$$f_{S_2} = K_s(P_{H_2S}/P_{H_2})^2. \quad (6.2)$$

Значения констант равновесия разложения воды и сероводорода, K_v и K_s , а также давление насыщенного водяного пара рассчитывались по интерполяционным формулам, для фактических температур: $\lg K_v = 5,304 - 25552/T$; $\lg K_s = -0,13 - 4395/T + 0,79 \lg T$, $\lg P_{H_2O} = 5,51 - 2048/T$. На рис. 36 построены температурные графики этих величин вместе с интерполяционными кривыми Д'Аморе—Гьянелли [108] и кривой буфера QMF. Выделены точки для исландских геотермальных систем.

Углеводороды C_2-C_4

Несмотря на сравнительную простоту и чувствительность хроматографического анализа углеводородов, более сложных, чем метан, опубликованных систематических данных по их содержанию в скважинных флюидах очень мало. Наши данные по Мутновскому и Паужетскому месторождениям Камчатки, результаты Трюсделла и Неринг [195] по скважинам Лардерелло, а также материалы, предоставленные нам Гиггенбахом по месторождению Нгава, приведены в табл. 13. В наиболее детальной работе по углеводородным газам Камчатки [3] приводятся анализы только для газов естественных термопроявлений.

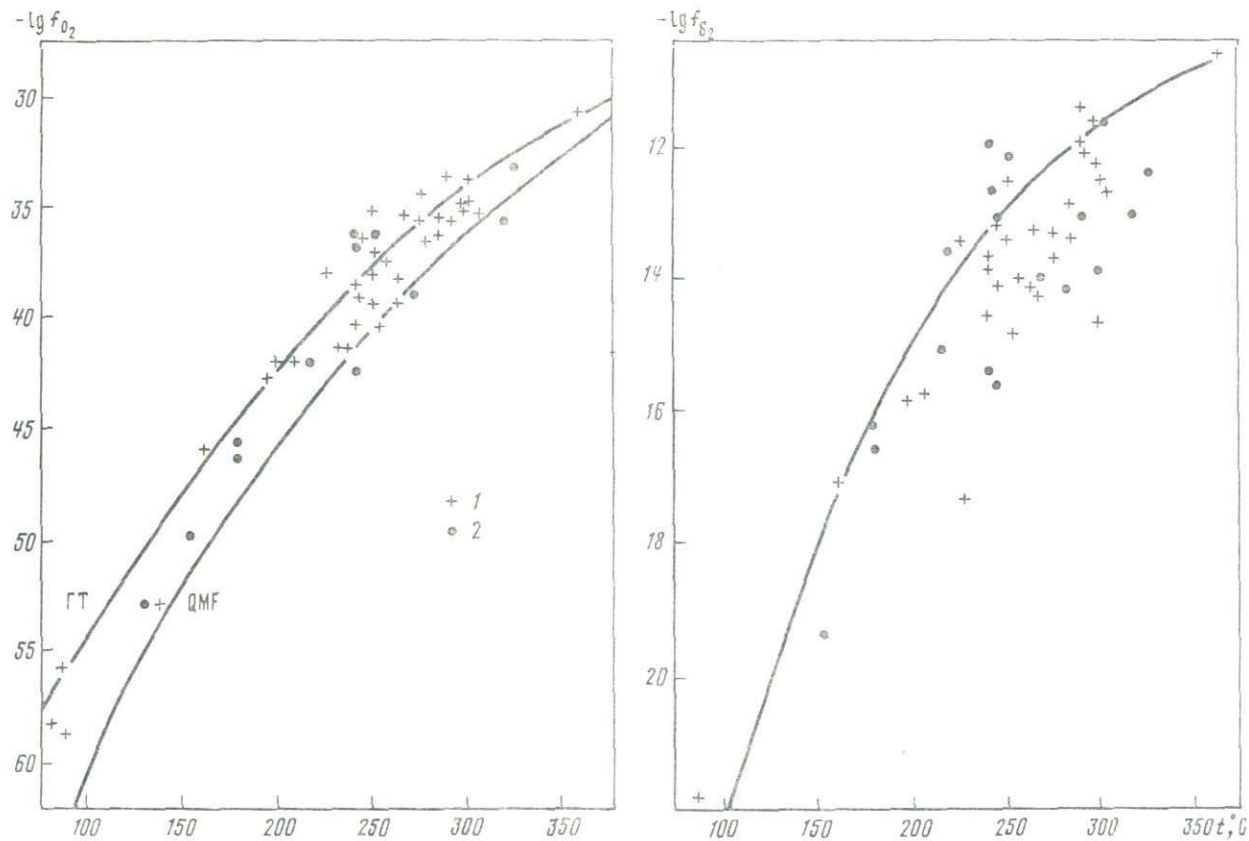


Рис. 36. Значения летучести кислорода и серы в исследованных геотермальных системах
Среди геотермальных систем мира (1) выделены точки для исландских систем (2)

Таблица 13
Метан и его гомологи в газах из геотермальных скважин

Геотермальное месторождение № скважины	R, л газа/кг H ₂ O	Части на миллион в сухом газе Логарифмы парциальных давлений			
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
Мутновское					
1	0,074	8900	340	30	6,5
			-3,93	-5,52	-5,56
1	0,160	11 000	170	14	2,5
			-3,82	-5,13	-5,56
1	0,100	14 000	100	7,8	8,3
			-4,41	-5,80	-5,43
B-1	3,4	3 000	6	5,5	0,5
			-7,26	-6,3	-7,34
B-2	1,0	18 000	170	9,8	1,7
			-5,47	-6,60	-7,34
16	1,3	11 000	72	5,8	20
			-5,60	-6,70	-6,16
26	1,3	10 000	43	5,1	4,6
			-5,82	-6,76	-6,80
Паужетское					
PЭ-5	0,090	41 000	89	19	7,6
			-3,92	-4,68	-4,79
Больше-Банное					
ГК-2	0,059	3 400	26	5,5	4,0
			-4,42	-5,08	-4,97
Нгава (по В. Гиггенбаху)					
NG-4	5,1	29 980	12,3	4,6	2,13
			-3,39	-4,03	-4,04
NG-9	5,1	23 980	9,4	3,4	1,6
			-3,42	-4,05	-4,07
Лардерелло [195]					
Коломбая	3,3	5 800	4,0	0,3	1,1
			-6,54	-7,66	-7,10
57	46,1	17 200	7,2	-	-
			-5,05		
155	33,9	22 000	97	7,4	5,1
			-4,20	-5,33	-5,48
Габбро-6	69,3	7 300	98	27	7,6
			-3,72	-4,28	-4,65
Габбро-1	54,2	12 300	150	19	3,1
			-3,66	-4,56	-5,35

Из табл. 13 и рис. 37 следует, что парциальные давления этана, пропана и бутанов слабо зависят от температуры, причем поведение пропана весьма значительно отличается от равновесного, показанного на рисунках и рассчитанного с помощью формул (4.44) – (4.47) гл. 4.

Характерно распределение концентраций: метана в 1000–100 раз

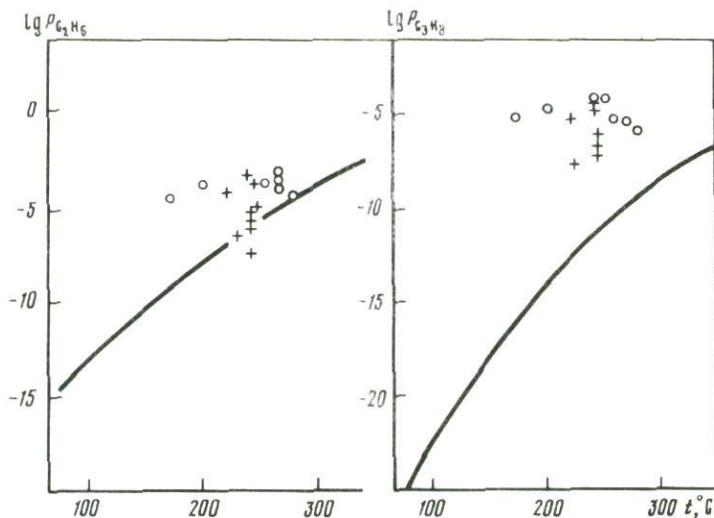


Рис. 37. Парциальные давления этана и пропана в некоторых исследованных геотермальных системах

Усл. обозначения см. на рис. 30

больше, чем этана; пропана в среднем в 10 раз больше, чем этана; концентрации же бутанов ненамного ниже, чем концентрации пропана, в среднем в 3–5 раз. Равновесное же распределение должно быть, как показано выше, близким к экспоненциальному.

РАДОН КАК ИНДИКАТОР ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА

В газах высокотемпературных геотермальных систем часто наблюдаются высокие концентрации радона, гораздо выше, чем можно было бы предположить, учитывая небольшие, порядка 1 г/т содержания урана в вулканических и вулканогенно-осадочных породах геотермальных коллекторов [31, 70]. Подобные "аномальные" концентрации радона были обнаружены в газах геотермальных систем с преобладанием паро-, а также воднодоминирующих с температурами на глубине выше 250°C, для которых характерно образование устойчивых двухфазных пароводяных зон.

Для объяснения высоких концентраций радона во флюидах пародоминирующих геотермальных систем в ряде работ последних лет [104, 172] используется модель (в дальнейшем будем называть ее объемной моделью), согласно которой равновесная концентрация радона (т.е. та, при которой скорости накопления и распада радона равны) в глубинном флюиде пропорциональна удельному объему флюида:

$$[\text{Rn}]_{\text{ф}} = EV_{\text{ф}}. \quad (6.3)$$

Величину E , которая зависит от эманулирующей способности породы, ее эффективной пористости и плотности, можно в некотором приближении для данной геологической структуры и при данном расходе флюида считать

постоянной. Удельный объем флюида (смеси пара и воды) равен

$$V_{\text{ф}} = V_{\text{п}} Y_0 + V_{\text{в}} (1 - Y_0), \quad (6.4)$$

где $V_{\text{п}}$, $V_{\text{в}}$ – удельные объемы пара и воды при данных температуре и давлении; Y_0 – массовая доля пара во флюиде “невозмущенного” бурением резервуара.

Тогда для отношения равновесной концентрации радона во флюиде и его равновесной концентрации в воде можно записать

$$[\text{Rn}]_{\text{ф}} / [\text{Rn}]_{\text{в}} = Y_0 (V_{\text{п}} / V_{\text{в}} - 1) + 1. \quad (6.5)$$

Температура в двухфазных зонах устанавливается вблизи температуры максимальной энтальпии насыщенного водяного пара, т.е. около 240°C , а распределение пара и воды в них неравномерно: пар заполняет макропустоты и трещины, а поровое пространство блоков породы заполнено жидкой водой. При температуре 240°C $V_{\text{п}} = 59,76 \text{ см}^3/\text{г}$ и $V_{\text{в}} = 1,229 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. $[\text{Rn}]_{\text{ф}} / [\text{Rn}]_{\text{в}} = 47,5 Y_0 + 1$.

Таким образом, содержание радона в “паровых” геотермальных резервуарах ($Y_0 \approx 1$), согласно объемной модели, должно быть в 40–50 раз больше, чем в “водяных”, в пределах одного и того же однородного в геологическом отношении района.

В забойной зоне скважины, вскрывающей двухфазный коллектор, за счет сброса давления устанавливается область повышенного паросодержания – происходит дополнительное вскипание воды в поровом пространстве пород. Эффективные размеры этой области зависят от расхода скважины, а время установления стационарного режима для средних расходов (5–10 кг/с), как правило, меньше периода полураспада радона (3,825 сут). Величина паросодержания флюида, поступающего в ствол скважины, существенно выше, чем среднее паросодержание продуктивной зоны. Наличие зоны вскипания в пласте, вблизи забоя скважины должно обеспечивать еще один механизм обогащения радоном паровой фазы геотермального флюида. Отношение концентрации радона в паре и воде будет определяться коэффициентом распределения (растворимости) радона при температуре кипения.

Зависимость константы Генри радона от температуры известна для низких, ниже 100°C , температур. С известной точностью можно провести экстраполяцию этих данных на более высокие температуры, используя для этой цели данные обзора по низкотемпературной растворимости благородных газов [201] и экспериментальные данные по растворимости благородных газов вплоть до критической точки [169]. В табл. 14 сравниваются коэффициенты распределения, рассчитанные по интерполяционным формулам низкотемпературной растворимости, и экспериментально найденные коэффициенты распределения благородных газов между водой и ее насыщенным паром при температуре 240°C .

Из табл. 14 следует, что среднеквадратичная ошибка экстраполяции не превышает 0,13 порядка, или около 30% от величины коэффициента распределения. Таким образом, для коэффициента распределения радона при 240°C можно принять интервал $75 \leq B \leq 135$, а вероятное значение $B = 100$.

Содержание радона в равновесном пароводяном флюиде с массовой

Таблица 14

Сопоставление коэффициентов распределения благородных газов между водой и ее насыщенным паром при 240° С, рассчитанных по формулам для низкотемпературной растворимости [202] и измеренных экспериментально [169]

Газ	$\lg B_{\text{расч}}$	$\lg B_{\text{эксп}}$	$\Delta \lg B$	Газ	$\lg B_{\text{расч}}$	$\lg B_{\text{эксп}}$	$\Delta \lg B$
He	2,921	2,860	+0,06	Kr	2,680	2,842	-0,16
Ne	3,024	3,218	-0,19	Xe	2,790	2,690	+0,10
Ar	2,960	2,956	+0,004	Rn	2,040	-	-

Таблица 15

Концентрация радона и газосодержание пароводяных флюидов скважин № 1 и В-2 Мутновской геотермальной системы

№п/п	Дата отбора	Газ/конденсат (л/кг H ₂ O)	[Rn], нКи/кг H ₂ O	№п/п	Дата отбора	Газ/конденсат (л/кг H ₂ O)	[Rn], нКи/кг H ₂ O
Скважина № 1				Скважина № 1			
1	V.83	0,03	0,69	9	V.83	0,04	0,53
2	"	0,13	0,53	10	"	0,06	0,34
3	"	0,03	0,72	Среднее		0,05 ± 0,03	0,73 ± 0,27
4	"	0,005	1,20	Скважина В-2			
5	"	0,07	1,05	1	IV. 83	1,2	45,7
6	"	0,08	1,06	2	VII. 83	1,0	42,0
7	"	0,04	0,48	3	VII. 83	0,9	41,6
8	"	0,03	0,70	4	IV. 84	0,9	37,2
				Среднее		1,0	41,6

Таблица 16

Концентрация радона и газосодержание флюидов "паровых" скважин Мутновского месторождения

№ п/п	Дата отбора	№ скважины	Газ/конденсат, л/кг	[Rn], нКи/кг H ₂ O
1	V. 83	В-1	1,5	15,0
2	VII. 83	В-1	3,4	24,2
3	IV. 84	12	3,0	45,4
4	V. 83	13	2,8	20,4
5	IV. 84	16	1,3	70,4
6	V. 83	19	1,5	16,0
7	VII. 83	21	1,3	46,0
8	IV. 83	25	1,5	22,7
9	IV. 84	29	1,5	10,9
Среднее (с учетом скв. В-2)			1,9 ± 0,7	31,8 ± 18,0

долей пара Y определяется балансом

$$[Rn]_{\phi} = [Rn]_{п} Y + [Rn]_{в} (1 - Y). \quad (6.6)$$

Поскольку $[Rn]_{п}/[Rn]_{в} = B$, то

$$[Rn]_{\phi} = [Rn]_{в} (BY - Y + 1). \quad (6.7)$$

Для достаточно больших Y при температуре 240°C

$$[Rn]_{\phi}/[Rn]_{в} \approx 100 Y. \quad (6.8)$$

Величина Y в этом случае соответствует паросодержанию на забое скважины в отличие от среднего паросодержания Y_0 "невозмущенного" резервуара.

Рассмотрим с этой точки зрения результаты, полученные нами на Мутновском месторождении парогидротерм. Две скважины месторождения № 1 и В-2 — "водяная" — "паровая" — работают с расходом около 10 кг/с в течение нескольких последних лет без заметных изменений в режиме. В табл. 15 приведена серия измерений концентраций радона в воде скважины № 1, выполненных примерно с получасовым интервалом в мае 1983 г., и несколько измерений для скважины В-2, проведенных в разное время в течение последних лет.

Коэффициент эманирования радона для базальтов при температурах выше 200°C достигает величины 10%, что при средней пористости 10% дает величину равновесного содержания радона в поровом флюиде около 1,0 нКи/л. Это весьма близко к наблюдаемому значению для флюида "водяной" скважины № 1: $0,73 \pm 0,27$ нКи/кг H_2O .

Для скважины В-2 проведено также несколько прямых измерений энтальпии пароводяной смеси малым калориметром и циклонным сепаратором, которые дали серию значений: 1986, 2053, 1844, 2035, 1969, 2179, 1760, 2140 — в среднем 2011 кДж/кг. Энтальпия связана с паросодержанием на забое соотношением $Y = (H_{\phi} - H_{в}) / (H_{п} - H_{в})$, где $H_{в}$ — энтальпия воды, равна при 240°C 1039 кДж/кг; $H_{п}$ — энтальпия пара, при 240°C равная 2807 кДж/кг. Таким образом, в ствол скважины поступает флюид с массовой долей пара $Y = 0,53 \pm 0,08$. Подстановка этого значения в выражение (6,8) с учетом того, что $[Rn]_{в} = 0,73$ нКи/кг, дает $[Rn]_{\phi} = 19,8$ нКи/кг. Расчет по формуле (6,8) дает значение $[Rn]_{\phi} = 38,7$ нКи/кг, что очень близко к средней концентрации радона на устье скважины В-2.

Таким образом, в данном случае основным фактором, определяющим поведение радона, является его равновесное распределение между водой и паром, а не удельный объем флюида.

В связи с этим интересно сравнить средние показатели для Мутновского месторождения в целом. В табл. 16 приведены концентрации радона на устьях "паровых" скважин месторождения. Для этих скважин нет данных о расходе и энтальпии, и к "паровым" они отнесены по газосодержанию и малой минерализации конденсата. Отношение среднего содержания радона в пароводяной смеси этих скважин (включая скважину В-2) к среднему в "водяной" скв. № 1 равно примерно 45. Отсюда может следовать, что в отличие от геотермальных систем с высоким содержанием пара в продуктивной зоне (Лардерелло, Гейзеры) для двухфазных резервуаров водно-доминирующих систем, подобных Мутновской, концентрация радона в

скважинных флюидах определяется главным образом фазовым состоянием флюида в непосредственной близости от забойной зоны скважины.

С другой стороны, разброс значений концентраций радона на устьях скважин с примерно одинаковыми тепловыми характеристиками может свидетельствовать о различных геохимических и гидродинамических условиях переноса флюида на глубине. Среди этих условий главными являются расход скважины (от него зависит величина E в уравнении (6.3)) и потенциальная возможность образования эмигрирующих коллекторов в зоне вскипания геотермального флюида за счет обогащения вторичных минералов радием.

ГАЗОВЫЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ

Газовые геотермометры в последнее время довольно широко обсуждаются, но пока мало применяются. До сих пор большинство работ было посвящено калибровке геотермометров, т.е. сравнению измеренных в скважинах реальных температур с теми, которые дают соотношения, связывающие температуру и некую комбинацию концентраций. Благодаря работам Д'Аморе и Паники [106], а также Гиггенбаха [126] получили распространение два типа геотермометров: полуэмпирические и реакционные. Геотермометр Д'Аморе—Паники — это довольно сложная комбинация концентраций всех главных компонентов геотермальных газов, кроме азотных:

$$t, ^\circ\text{C} = 24\,447/(\alpha + \beta - 36), \quad (6.9)$$

$$\text{где } \alpha = 2\lg \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} - 6\lg \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2} - 3\lg \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2} \quad \text{концентрации в об. \%};$$

$$\beta = 7 - \lg P_{\text{CO}_2}.$$

Вид его обусловлен системой равновесий, которую рассматривают авторы и которая связывает все окисляемые газовые компоненты. Именно в этой работе Д'Аморе и Паники обсуждают и представляют данные по "гидротермальному" буферу летучести кислорода. Эмпирическим этот геотермометр является по той причине, что параметр β задается по достаточно произвольному правилу: парциальное давление углекислого газа выбирается равным 0,01 МПа, если CO_2 в газе меньше 75% по объему; 0,1 МПа, если $\text{CO}_2 > 75\%$, и 1 МПа, если концентрация $\text{CO}_2 > 75\%$, а $\text{CH}_4 > 2\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{S} > 2\text{H}_2$.

Геотермометр этот привлекает тем, что вроде бы не нужно знать общее газосодержание флюида. Однако выбор P_{CO_2} по предложенным правилам часто выглядит необоснованным. Например, из приведенных в гл. 6 фактических данных следует, что далеко не всегда наиболее высокотемпературным системам отвечают максимальные объемные концентрации CO_2 и наборот.

Реакционные геотермометры, "метановый" и "аммиачный", в том виде, в котором соответствующие равновесия рассмотрены в гл. 3, предложены и тщательно проверялись Гиггенбахом на примере разбуренных геотермальных систем Новой Зеландии. Фактически именно Гиггенбах, продолжая работы новозеландской школы геохимиков, прочно ввел в 1980 г. в практику геохимии геотермальных систем представление и обработку данных

по газовому анализу в целях геотермометрии. Подробно численная процедура методики Гиггенбаха изложена в работе Д'Аморе и др. [107].

Применение реакционных геотермометров предполагает установление равновесия в системе газ + вода, равновесие флюида с породой не обязательно. Критерием газового равновесия является совпадение измеренных и рассчитанных температур по данным химического анализа газа. По-видимому, 5–10% относительной точности совпадения при этом достаточно для прикладных целей. Это означает, что если мы оцениваем температуру по метановому равновесию, скажем, величиной 270°С, то относимся к этой цифре именно как к оценке, т.е. если на самом деле измеренная в продуктивном резервуаре температура равна 255°С или 285°С, оценка 270°С выглядит вполне приемлемой.

Из рис. 15 видно, что интервалу температур 30°С соответствует примерно от 2,5 до 3 порядков изменения концентрационной константы метанового равновесия в водной фазе. Обратим еще раз внимание на выражение для константы равновесия реакции $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Отношение $x_{\text{CH}_4}/x_{\text{CO}_2}$ в подавляющем большинстве случаев в природных геотермальных флюидах не выходит за пределы интервала 0,001–0,1, т.е. изменяется максимум в пределах двух порядков. Следовательно, при любом отношении концентрации метана к углекислому газу в пределах этого интервала величина константы равновесия K_C^* будет с точностью до двух порядков определяться только концентрацией водорода. И если нас устраивает оценка температуры метановым геотермометром в пределах 10%-ного интервала погрешности, то мы ничего не можем сказать об установлении истинного газового равновесия. Иными словами, если метановый геотермометр показывает разумную температуру, это не означает, что метан находится в химическом равновесии с другими газовыми компонентами, но с большой вероятностью свидетельствует о том, что система водород–вода химически равновесна или близка к равновесию [57].

Из сравнения фактических данных с полуэмпирическими равновесными температурными функциями для парциальных давлений следует, что метан и азот наиболее консервативные компоненты геотермальных газов (исключая, конечно, благородные газы) – их парциальные давления наиболее слабо коррелируют с температурой. Поэтому не имеет смысла вычислять концентрационную константу (квотант) метанового и аммиачного равновесий, а, видимо, для целей геотермометрии предпочтительнее пользоваться концентрациями отдельных компонентов (водорода, углекислого газа или сероводорода).

Предполагая, что газы в пластовых условиях полностью растворены в воде, перейдем от парциальных давлений к концентрациям в молях на килограмм воды и назовем геотермометрами наилучшие приближения фактических данных к функциями вида $\lg P_i = \alpha_i + \beta_i/T$. Эти приближения, найденные методом наименьших квадратов, выглядят таким образом:

CO₂-геотермометр (x_i в моль/кг)

$$\lg x_{\text{CO}_2} = 5,94 - 4036/T, \quad r = 0,85; \quad (6.10)$$

H₂S-геотермометр

$$\lg x_{\text{H}_2\text{S}} = 5,85 - 4568/T, \quad r = 0,92; \quad (6.11)$$

H_2 -геотермометр

$$\lg x_{H_2} = 6,51 - 5156/T, \quad r = 0,87. \quad (6.12)$$

H_2 -геотермометр получен подгонкой всех фактических точек $P_{H_2}(t^\circ)$. Большой разброс (коэффициент корреляции $r \sim 0,87$) точек получается в основном за счет исландских геотермальных систем. Если не учитывать исландские системы, то разброс точек вблизи теоретической полуэмпирической зависимости, как видно из рисунка, оказывается весьма малым. Поэтому, помимо H_2 -геотермометра, включающего системы исландского типа, приведем выражение для H_2 -геотермометра, который предпочтительнее использовать для всех остальных геотермальных систем:

$$\lg x_{H_2} = 5,31 - 4723/T, \quad r = 0,93, \quad (6.13)$$

где r — коэффициент корреляции.

Еще раз подчеркнем, что эти геотермометры получены для водных систем, т.е. для случая, когда все газовые компоненты полностью растворены в воде в пластовых условиях.

В ряде работ [88, 105] предлагаются смешанные газовые геотермометры, в которых температура связана с отношением концентраций, например CO_2/H_2 или H_2/H_2S . На первый взгляд эти геотермометры удобны тем, что в выражения для геотермометров достаточно подставить отношения объемных концентраций, а абсолютные концентрации или общее газосодержание при этом знать не нужно. На самом же деле отношения концентраций во всем температурном интервале $100-350^\circ C$ изменяются в очень узких пределах (1–2 порядка), а эти пределы как раз соответствуют тому статистическому разбросу, который мы наблюдаем при построении корреляционных зависимостей давление (концентрация) — температура.

О ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ ГАЗОВЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ

Формулы для газовых геотермометров получены обработкой фактического материала по скважинным растворам, т.е. по пробам термальных вод и газов, охарактеризованных наиболее полно и надежно. Температура, давление в пластовых условиях, газосодержание теплоносителя входят в список обязательных параметров любого готового к эксплуатации геотермального месторождения и должны определяться специальными инструментальными методами. Таким образом, данные по газовому составу скважинных растворов являются калибровочными при построении газовых геотермометров. В свою очередь, газовые геотермометры должны применяться для оценки неизвестных глубинных температур во время поисков и предварительной разведки геотермальных систем на основе газовых анализов проб из естественных водных и паровых выходов.

Сложности, возникающие при практическом использовании газовых геотермометров, не отличаются от сложностей и ограничений, присущих использованию ионно-солевых геотермометров — технике, достаточно хорошо зарекомендовавшей себя в практике гидрохимических исследований [118, 193].

Рассмотрим два типичных конкретных случая. В пределах Мутновско-

Таблица 17

Состав воды и газа некоторых источников Мутновского геотермального района
(мг/л и % в объеме сухого газа)

Компоненты	Нижне-Жировские, грифон "Толкач"	Войновские	Скважина № 1 сред- ний состав
pH (20 °C)	8,6	7,9	7,9
T, °C	100	98	(1173 кДж/кг)
NH ₄ ⁺	0,1	0,5	2,0
Na ⁺	173	154	155
K ⁺	9,0	15,3	32
Ca ⁺⁺	7,2	68	1,2
Mg ⁺⁺	0,01	0,2	0,01
Li ⁺	0,6	0,6	1,5
Cl ⁻	120	126	175
SO ₄ ⁻⁻⁻	123	200	79
HCO ₃ ⁻	126	128	47
SiO ₂	178	198	580
R, л газа/кг H ₂ O	0,04	0,1	0,2
CO ₂	36,3	39,2	75
H ₂ S	0,15	0,3	12,0
H ₂	0,15	0,2	4,0
CH ₄	2,7	4,1	1,0
N ₂	58,5	49,6	7,0
O ₂ + Ar	0,7	2,1	—

го геотермального района нами детально изучен газовый состав естественных термопроявлений [62], которые, как уже отмечалось, разделяются здесь на две основных группы: 1) горячие или кипящие источники с водой хлоридно-сульфатно-натриевого состава на нижних абсолютных отметках (почти на уровне моря); 2) паровые струи, котлы и источники нагретых паром грунтовых вод на верхних абс.отм. 700–1000 м.

Вода Нижне-Жировских и Войновских источников весьма похожа по ионно-солевому составу на дегазированные воды, вскрытые скважинами Мутновского месторождения на глубинах 1300–1500 м от поверхности Дачного участка (абс. высота 750–800 м). В табл. 17 приведены неполные гидрохимические и газовые анализы проб, отобранных в 1984 г. из источников и скважины № 1 (глубина около 1500 м). В табл. 18, приведены температуры, рассчитанные по гидрохимическим показателям (SiO₂, Na-K-Ca, NaK, K-Mg и Na-Li-геотермометры в форме, данной в работе Фурнье [118]), а также рассчитанные по эмпирическим формулам, полученным нами в предыдущем параграфе: t_{CO_2} , t_{H_2} , t_{H_2S} .

Все геотермометры, включая газовые, дают в общем сравнимые цифры 150–190 °C, что примерно на 100 °C ниже, чем измеренные температуры (~270 °C) и температуры, рассчитанные по геотермометрам для состава пробы из скважины № 1. Ионные геотермометры показывают, что воды этих источников сформированы, по-видимому, за счет взаимодействия

Таблица 18
Глубинные температуры, рассчитанные по SiO₂, ионным
и газовым геотермометрам

Источники	Рассчитанные температуры, °С							
	t_{SiO_2}	$t_{\text{Na-K}}$	$t_{\text{Na-K-Ca}}$	$t_{\text{Na-Li}}$	$t_{\text{Mg-K}}$	t_{CO_2}	$t_{\text{H}_2\text{S}}$	t_{H_2}
Нижне-Жировские	164	127	156	158	187	169	127	161
Войновские	168	187	168	168	134	191	153	183
Скв. № 1	266	282	254	261	268	224	245	266

Таблица 19
Состав парогазовых выходов термальных площадок
Мутновского геотермального района

Термальная площадка	Дата отбора	R, л газа/кг H ₂ O	Содержание в сухом газе, об. %					
			CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂ + Ar
Северо-Мутновская, Западная	VIII.83	8,0	80,7	6,5	4,0	1,1	7,6	0,1
Активная	VII.82	5,7	85,0	7,6	3,3	1,6	2,5	0,1

с породой в близповерхностном промежуточном резервуаре при более низких температурах или по мере достижения места выхода на поверхность постепенно изменяли свой состав, зафиксировав, таким образом, некие средние катионные отношения и содержания SiO₂ между значениями, отвечающими равновесию при 270 °С в пластовых условиях и температуре выхода, т.е. 100 °С.

То же самое показывают и газовые геотермометры, причем $t_{\text{H}_2\text{S}}$ ниже других температур за счет неизбежного окисления сероводорода при смешении с поверхностными водами.

Рассчитанные температуры для Войновских источников несколько выше, чем для Нижне-Жировских, что объясняется, по-видимому, близостью Войновских источников к основным очагам паровой разгрузки Мутновской геотермальной системы.

Почему в воде источников уменьшилось общее газосодержание и соответственно снизились температуры равновесия? Можно рассмотреть два варианта: первый H_2O - дегазация воды на пути к месту разгрузки, второй - установление нового равновесия, или оба процесса вместе. На наш взгляд, более приемлемым следует считать второй вариант, поскольку газовые геотермометры, чувствительные к степени дегазации, в данном случае дают показания, близкие к показаниям ионно-солевых, в частности Na-K-геотермометра, не зависящего от разбавления или потери пара. Установление нового равновесия по CO₂ и H₂ косвенно подтверждается еще и тем, что концентрации малоактивных газовых компонентов - азота и метана, в моль/кг - изменились незначительно по сравнению с их концентрацией в глубинном флюиде. Итак, прямое применение газовых

геотермометров для расчета глубинных температур по газовому составу воды хлоридно-натриевых источников дает температуры, заниженные примерно на 100°C по сравнению с измеренными.

На самом деле несоответствия могут быть еще больше и в любую сторону, поскольку на состав воды и газа таких источников могут оказывать сильное влияние экзогенные факторы, в частности сильное разбавление поверхностными водами, процессы пароотделения на небольшой глубине вблизи выхода на поверхность, деятельность термофильных микроорганизмов и т.д. Все это необходимо учитывать и поэтому следует выбирать для опробования наиболее мощные, "коренные" выходы термальных вод, где экзогенные эффекты минимальны.

Второй типичный объект — естественные паровые выходы. В пределах Мутновского геотермального района известны четыре группы термопроявлений на площади около 20 км^2 , где в основном разгружается пар в виде паровых струй различной мощности с температурами от 96° до 120°C . В табл. 19 приведены составы газов из паровых выходов Дачной и Северо-Мутновской групп.

Предположив, что источником этого пара является глубинный водный резервуар, можно грубо оценить концентрации газов в воде в пластовых условиях по их содержаниям в паровой фазе на поверхности. При адиабатическом кипении массовая доля пара, образовавшаяся при одноактном разделении пара и воды при некоей температуре t_s , равна

$$Y = (H_0 - H_{в,s}) / (H_{п,s} - H_{в,s}), \quad (6.14)$$

где H_0 — энтальпия глубинной воды; $H_{в,s}$ — энтальпия воды при разделении; $H_{п,s}$ — энтальпия пара при разделении. Положим $H_{в,s} = 100$ ккал/кг, $H_{п,s} = 639$ ккал/кг (единицы ккал/кг выбраны для удобства расчета), а численное значение энтальпии глубинной воды в единицах ккал/кг приравняем глубинной температуре (ошибка при температурах $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ не превышает 10%). Тогда

$$Y \approx (t - 100) / 540. \quad (6.15)$$

Концентрация газа в этой адиабатической пароводяной смеси (x_0) равна концентрации газа в воде в пластовых условиях и связана с концентрацией газа в паре уже известным соотношением

$$x_0 = x_{п} \frac{D}{B}.$$

Если $Y > 0,1$, то без большой ошибки можно написать $x_0 = x_{п}Y$ и подставить это выражение в формулу для газового геотермометра

$$\lg(x_{п,i}Y) = \alpha_i + \beta_i / (t + 273) \quad (6.16)$$

или, принимая во внимание приближенную формулу (6.15),

$$\lg x_{п,i} = \alpha_i + \beta_i / (t_i + 273) - \lg \frac{t_i - 100}{540}. \quad (6.17)$$

Искомую температуру t_i $^{\circ}\text{C}$ можно определить графически. Проще проинтерполировать функцию (6.17) снова в виде, более удобном для рас-

Таблица 20

Глубинные температуры (в °С), рассчитанные по газовым геотермометрам для составов парогазовых выходов Северо-Мутновской (Западной) и Активной термальных площадок

Способ расчета	CO ₂		H ₂ S		H ₂	
	С-М	А	С-М	А	С-М	А
По соотношениям для "водных" геотермометров (6.10), (6.11) и (6.13)	350	338	337	331	387	366
По равновесию в паровой фазе	153	138	223	215	133	124
По геотермометрам для паровых струй (6.17), (6.18) и (6.19)	313	300	305	298	317	298

четов:

$$\lg x_{п,i} = \gamma_i + \delta_i/T.$$

Такая интерполяция с хорошей точностью дает следующие выражения для CO₂-, H₂S- и H₂-геотермометров, которые применимы только для оценок глубинных температур по данным опробования естественных паровых струй (концентрации в моль/кг):

$$\lg x_{\text{CO}_2} = 4,80 - 3131/T, \quad (6.18)$$

$$\lg x_{\text{H}_2\text{S}} = 4,68 - 3653/T, \quad (6.19)$$

$$\lg x_{\text{H}_2} = 5,36 - 4249/T. \quad (6.20)$$

Здесь мы часто пользовались интерполяцией и другими приближениями, в частности при выводе выражения для доли пара Y , поэтому к формулам для геотермометров следует относиться как к оценочным. Точность оценки, конечно, не должна превышать точности подгонки фактических данных к функциям типа $\alpha + \beta/T$. В нашем случае разброс по температурам составляет для CO₂- и H₂S-геотермометров ± 25 °С, для H₂-геотермометра ± 35 °С.

Результаты расчета температур по приведенным формулам для газовых составов Мутновских паровых струй приведены в табл. 20. Расчет по формулам для водных систем дает завышенные результаты. Наоборот, если считать, что источником этих паровых выходов является паровой резервуар, то оцененные температуры оказываются явно заниженными. Результаты этих расчетов также приведены в табл. 20.

ОЦЕНКА ПАРСОДЕРЖАНИЯ ФЛЮИДА В ПРОДУКТИВНОМ РЕЗЕРВУАРЕ

На самом деле расчеты, выполненные нами для Мутновских паровых струй, не совсем корректны. Вообще, если естественная разгрузка в пределах геотермального района осуществляется главным образом в виде пара, а источников с заметным содержанием хлор-иона нет совсем или они разгружаются на удалении и на нижних гипсометрических отмет-

ках, без всяких геотермометров можно с уверенностью утверждать, что мы имеем дело или с чисто паровой, или с двухфазной системой. Причем температура двухфазного резервуара с большей вероятностью будет близка к 240°C . Такую картину мы имеем на Кошелевском месторождении на Камчатке [51]; такая же ситуация описана для системы Мацукава [116] и ряда других. Поэтому более важным параметром для таких систем, продуцирующих пар, является не температура, а, как принято писать в зарубежной литературе, "качество" теплоносителя в продуктивном резервуаре. Под этим термином имеется в виду доля иммобилизованной малоподвижной воды в поровом пространстве блоков пород, которая является основным источником пара при декомпрессии резервуара, вскрытого скважинами. В невозмущенном состоянии резервуара можно предположить наличие равновесия — фазового и химического, — отвечающего данной температуре, давлению и фазовому состоянию флюида. Фазовое состояние задается массовой долей пара, которую в невозмущенном резервуаре обозначим Y_0 . Следовательно, парциальное давление газа в невозмущенном резервуаре будет равно его парциальному давлению в паровой фазе. Концентрация же газа в общем флюиде (пар + вода) будет определяться балансом $x_0 = x_v(1 - Y_0) + x_{\text{п}}Y_0$.

Следовательно, в паровой фазе (концентрации в мольных долях) $x_{\text{п}} = x_0 B / (BY_0 - Y_0 + 1)$, где B — коэффициент распределения.

Отсюда парциальное давление газа равно

$$P = x_0 \frac{B}{BY_0 - Y_0 + 1} P_{\text{общ}} = x_0 \frac{B}{BY_0 + Y_0 + 1} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{(1-R)},$$

где R — общее газосодержание в мольных долях. Для случая $R \ll 1$

$$P = x_0 \frac{BP_{\text{H}_2\text{O}}}{BY_0 - Y_0 + 1}. \quad (6.21)$$

Если система геотермальный флюид—вещающая порода равновесна и мы точно знаем температурную зависимость равновесных парциальных давлений газовых компонентов, то уравнение (6.21) может служить основой для расчета величины Y_0 — "качества" теплоносителя в невозмущенном геотермальном резервуаре. Более того, результаты расчета величины Y_0 для любого газового компонента при условии равновесия должны быть одинаковыми в пределах точности расчетных формул. Иными словами, формула (6.21) может служить критерием самосогласования температурных зависимостей для равновесных парциальных давлений газов. Решим это уравнение относительно Y_0 , имея в виду, что величины $B \gg 1$, а концентрации x_0 выражены в моль/кг:

$$Y_0 \approx x_0 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P \cdot 55,51} - \frac{1}{B}. \quad (6.22)$$

Подставим в это выражение численные значения параметров при 240°C : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,3$ МПа, $B_{\text{CO}_2} = 138$; $B_{\text{H}_2\text{S}} = 50,3$; $B_{\text{H}_2} = 730$. Вместо равновесных парциальных давлений подставим их оценки, рассчитанные по эмпирическим выражениям для геотермометров: $P_{\text{CO}_2}(240^\circ\text{C}) = 0,06$ МПа, $P_{\text{H}_2\text{S}}(240^\circ) = 0,0045$ МПа, $P_{\text{H}_2}(240^\circ) = 0,0025$ МПа (по равновесию

с ГТ-буфером). А в качестве x_0 подставим концентрации (в моль/кг), полученные в газовом анализе паровых струй Северо-Мутновской термальной площадки (см. табл. 19). Расчет дает следующие значения Y_0 : $Y_0(\text{CO}_2) = 0,27$, $Y_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,29$, $Y_0(\text{H}_2) = 0,34$.

Результаты в смысле совпадения величин Y_0 вполне удовлетворительные. С учетом всех предположений, допущений и интерполяций они указывают на то, что в двухфазном резервуаре, питающем паровые струи, в его естественном состоянии около 30% флюида находится в виде пара. Кроме того, это согласование величин Y_0 говорит о том, что действительно величины парциальных давлений CO_2 , H_2S , H_2 в данном случае близки к равновесным, а эмпирические и полуэмпирические оценки равновесных температурных функций достаточно правдоподобны.

Глава 7

ИЗОТОПНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Газы геотермальных систем состоят из пяти основных элементов Н—О—S—C—N. Эти элементы, как и все остальные, представляют собой набор изотопов, различающихся атомным весом. Относительные средние содержания изотопов указанных элементов в земных объектах приведены ниже (по [74]).

Изотопы	Среднее содержание, %	Изотопы	Среднее содержание, %
H	99,984	^3H	4,21
D	0,015	^{12}C	98,89
^{16}O	99,76	^{13}C	1,11
^{18}O	0,20	^{14}N	99,34
^{32}S	95,02	^{15}N	0,366

Эти содержания таковы, что могут быть с большой точностью установлены современными масс-спектрометрическими методами анализа.

Изотопы одного и того же элемента перераспределяются между компонентами химической реакции или сосуществующими фазами благодаря отличиям (хотя и очень небольшим) своих физико-химических свойств. Это перераспределение можно описать количественно, если имеет место изотопное равновесие или если полностью известна кинетика изучаемого процесса.

Важным для последующих рассуждений является следующее утверждение: наличие химического равновесия для установления изотопного необходимо, но недостаточно. Хорошим примером является система CO_2 —вода, в которой химическое равновесие устанавливается гораздо быстрее изотопного.

Любое изотопное равновесие подчиняется закону действующих масс и может быть описано в терминах константы равновесия изотопного обмена. Эту константу называют изотопным фактором фракционирования и чаще всего обозначают α .

В реальных природных условиях большое число процессов неравновесны. Например, процессы поверхностного испарения неравновесны практически всегда, поскольку влажность воздуха вблизи водной поверхности, как правило, меньше 100%. Это относится и к биохимическим процессам и некоторым химическим превращениям в природных условиях. Количественное описание изотопного обмена в таких системах возможно, если изотопные эффекты воспроизводимы при данных условиях. Тогда можно ввести "кинетические" изотопные факторы, специфические для данного набора условий, и проводить вполне приемлемые балансовые оценки.

СТАНДАРТЫ И РАВНОВЕСИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА [136]

Отношение числа атомов водорода (протия) к числу атомов дейтерия в земных объектах в среднем составляет 6670. Это отношение в каждом конкретном объекте в силу вышеуказанных причин может в ту или иную сторону отличаться от среднего, иногда значительно. В практической геохимии почти всегда достаточно знать относительную величину отклонения изотопного состава изучаемого объекта от изотопного состава некоторого стандартного вещества. Для водорода и кислорода в качестве стандарта выбрана морская вода (Standard Mean Ocean Water – SMOW), универсальным стандартом для изотопного состава углерода является карбонатный стандарт *Belemnite americana* из формации Пи-Ди (Pee Dee) (Южная Калифорния), так называемый PDB-стандарт. Для азота в качестве стандарта принято использовать изотопный состав атмосферного азота.

Для серы таким стандартом является троилитовая (FeS) фаза из метеорита Каньон Дьябло – CD.

Относительное отклонение от стандарта выражается δ -значениями в единицах промилле (в частях на тысячу):

$$\delta = \left(\frac{R}{R_{\text{ст}}} - 1 \right) \cdot 1000, \quad (7.1)$$

где R – отношение изотопов в изучаемом объекте; $R_{\text{ст}}$ – в стандарте. Отрицательное δ -значение для данного изотопа означает обеднение им исследуемого объекта по сравнению со стандартом, положительное – обогащение.

Изотопный фактор фракционирования α , или константа равновесия изотопного обмена, также может быть выражен через δ -значения. Если изотопный обмен осуществляется между двумя компонентами реакции $A \rightleftharpoons B$, то $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$, или

$$\alpha_{A-B} = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B). \quad (7.2)$$

Если изотопы равновероятно распределены в условиях изотопного равновесия между соединениями A и B , то фактор фракционирования α связан с истинной константой равновесия соотношением

$$\alpha = K^{\frac{1}{n}}, \quad (7.3)$$

где n – число обменивающихся атомов. $K = \alpha$, если реакция мономолекулярна.

Поэтому для простоты реакции изотопного обмена записывают таким образом, чтобы обменивался только один атом. Например, обмен кислорода в системе карбонат–вода может быть представлен так: $\frac{1}{3} \text{C}^{16}\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2^{18}\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{C}^{18}\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2^{16}\text{O}$. Следовательно, константу равновесия можно представить выражением

$$K = \frac{\left[\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-} \right]^{1/3} [\text{H}_2^{16}\text{O}]}{\left[\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-} \right]^{1/3} [\text{H}_2^{18}\text{O}]} = \frac{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{CO}_3^{2-}}}{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \alpha. \quad (7.4)$$

Величины α для природных процессов почти всегда близки к единице. Пользуясь выражением (7.2), выведем более простое соотношение для случая, когда $\delta_A \approx \delta_B \ll 1000$:

$$\alpha = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} = 1 - \frac{\delta_A - \delta_B}{1000 + \delta_B} \approx 1 + \frac{\delta_A - \delta_B}{1000}.$$

Отсюда

$$\ln \left(1 + \frac{\delta_A - \delta_B}{1000} \right) \approx \frac{\delta_A - \delta_B}{1000} \quad \text{и} \quad 1000 \ln \alpha = \delta_A - \delta_B = \Delta_{AB}. \quad (7.5)$$

Величина Δ , называемая обычно фактором изотопного разделения, часто используется в практических расчетах, когда δ -значения меньше $1000/100$.

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПНЫХ ФАКТОРОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурная зависимость величин α может быть выражена в форме $1000 \ln \alpha = a + b/T + c/T^2$, где a , b и c – постоянные.

В табл. 21 приведены формулы температурной зависимости факторов фракционирования изотопов водорода, кислорода, углерода, серы и азота, полученные различными авторами из экспериментальных данных или по результатам теоретических расчетов, для равновесий, имеющих отношение к геотермальным газам. Это фракционирование водорода и кислорода воды при кипении; фракционирование водорода и кислорода между газами (H_2 , CO_2 , CH_4) и водой; углерода и серы между газами и ионами (H_2S – SO_4^{2-} , CO_2 – CH_4).

ИЗОТОПНАЯ ГИДРОЛОГИЯ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Изменчивость изотопного состава поверхностных вод и атмосферных осадков и причины этой изменчивости хорошо поняты [74, 136]. Поскольку ${}^{18}\text{O}$ и дейтерий заметно фракционируют в процессах низкотемпературной конденсации и испарения, облака, начало которым дают тропические морские воды, по мере движения в высокие широты, на большие высоты, в глубь материков теряют вместе с осадками тяжелые изотопы. Благодаря этому средний изотопный состав атмосферных осадков в данном районе

Таблица 21
Температурные зависимости факторов
равновесного фракционирования изотопов

Равновесие	$1000 \ln \alpha$	Литературный источник
H ₂ O вода-пар		
D	$-52,612 + 76\,248/T - 24\,844 \cdot 10^3/T^2$	[157]
¹⁸ O	$2,067 + 416/T - 1,137 \cdot 10^5/T^2$	
H ₂ -H ₂ O	$-144 + 325\,500/(T - 82)$	[153]
CH ₄ -H ₂ O _ж	$57,22 + 35\,172/T (100 - 350^\circ\text{C})$	
H ₂ O _ж -CO ₂	$8,48 - 9703/T - 1,51 \cdot 10^5/T^2$	[168]
H ₂ O _л -CO ₂	$10,55 - 9289/T - 2,65 \cdot 10^5/T^2$	
H ₂ S-SO ₄ ²⁻	$0,56 + 6,463 \cdot 10^5/T^2$	[179]
CO ₂ -CH ₄	$9,0 - 15\,790/(T - 100)$	[153]

зависит от широты места, его абсолютной высоты и удаления от океана. Крейг [100] в 1961 г. показал, что изотопные составы метеорных вод могут быть представлены "линией метеорных вод":

$$\delta D (\text{‰}) = 8 \delta^{18}\text{O} + \Delta. \quad (7.7)$$

Величина Δ обычно близка к 10, но может быть выше в береговых влажных районах и ниже во внутриконтинентальных сухих областях. В закрытых ограниченных водоемах за счет неравновесного поверхностного испарения наблюдается так называемый озерный эффект — изотопные составы воды озер часто описываются линией с наклоном ($\delta D/\delta^{18}\text{O}$) около 5 [74].

О происхождении термальных вод

До начала изотопных исследований природных вод наиболее распространенным было мнение о магматическом происхождении воды геотермальных флюидов. Согласно Аллену и Дью [80], основная доля термальной воды должна быть конденсатом магматического пара. Изотопные исследования внесли ясность в эту проблему: термальные воды по изотопному составу водорода чаще всего не отличаются от состава местных, локальных, метеорных вод, осуществляющих водное питание геотермальных систем. Если в водном питании принимают участие морские воды, то наблюдаются различные тренды смешения морских и метеорных вод, отчетливо выделяемые на диаграмме $\delta D - \delta^{18}\text{O}$.

Изотопный состав водорода воды в гидротермальных условиях, как правило, сохраняется, благодаря тому что в породах мало водорода. Кислород воды обменивается с кислородом породы, и поэтому термальные воды часто характеризуются так называемым кислородным изотопным сдвигом, величина которого зависит от многих факторов, главным образом от водообильности системы (отношения вода/порода), литологических осо-

бенностей коллектора и возраста системы. Кислород силикатных пород обогащен изотопом ^{18}O на $6-10\text{‰}$ относительно SMOW. Поэтому воды, прошедшие гидротермальный цикл, также могут быть значительно обогащены ^{18}O по сравнению с локальными метеорными водами. В свою очередь, породы коллектора за счет изотопного обмена с водой обедняются изотопом ^{18}O . По степени этого обеднения пород и величине кислородного изотопного сдвига воды можно делать определенные выводы о гидрологической "зрелости" геотермальной системы, об ее эффективном возрасте, выраженном в количестве воды, проциркулировавшей через систему [93].

Изотопный состав магматических вод — это не точка на диаграмме Крэйга—Эпштейна, а область с достаточно неопределенными границами, которые уточняются до настоящего времени. Если говорить о ювенильных водах, т.е. водах никогда не участвовавших в атмосферных или коровых циклах, то для их изотопного состава принято выделять достаточно узкие интервалы, ограниченные значениями $+5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +9\text{‰}$ и $-85\text{‰} < \delta\text{D} < -75\text{‰}$. Эти интервалы получены благодаря измерениям изотопного состава воды из нодулей мантийных ксенолитов и стекол базальтов срединно-океанических хребтов [158]. Для изотопного состава воды из базальтов вообще интервал по дейтерию получается значительно более широким [69, 103]: $-85\text{‰} < \delta\text{D} < -40\text{‰}$. Эти интервалы определяют область так называемых первично-магматических вод.

Однако магматические воды — это не только воды базальтовых магм. Более водные андезитовые магмы и магмы кислого состава поставляют на поверхность огромное количество материала, и именно с кислым вулканизмом, как правило, ассоциируют современные геотермальные системы.

В ряде работ последних лет появились данные по изотопному составу фумарольного пара андезитовых и более кислых вулканов Японии, Новой Зеландии, США и СССР [65, 79, 198]. На основании этих данных, а также по результатам измерений изотопного состава воды водосодержащих минералов из андезитов нескольких камчатских вулканов авторы работы [66] выделяют интервалы изотопных составов "андезитовых" вод: $+5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 10\text{‰}$ и $-40\text{‰} < \delta\text{D} < 0\text{‰}$. Область на диаграмме Крэйга, ограниченная этими интервалами, является продолжением области "первично-магматических" вод в сторону утяжеления по дейтерию, что, видимо, указывает на участие в формировании андезитовых и более кислых магм летучих корового происхождения, в частности метаморфизованных морских вод.

При заметном вкладе "эндогенного флюида" в вещественное питание геотермальных систем (если под "эндогенным флюидом" понимать не мантийные летучие, а летучие и воду, отделившиеся от магматического корового очага, питающего тепло геотермальную систему) в изотопном составе высокотемпературных термальных вод, извлеченных из глубоких скважин, можно было бы обнаружить "следы" питающей систему магматической воды в виде более или менее систематического тренда в сторону обогащения дейтерием по сравнению с местными метеорными водами. Этот тренд должен был бы быть наиболее заметным для геотермальных систем, расположенных в высокоширотных районах ($\delta\text{D} < -100\text{‰}$)

с высокими температурами в доступных продуктивных зонах. Однако все наблюдаемые вариации изотопного состава вод в пределах геотермального района, как правило, легко объясняются фракционированием в процессах пароотделения, конденсации и неравновесного испарения с поверхности малodeбитных или бессточных термальных котлов [63, 128].

Гидроизотопная модель двухфазной геотермальной системы

Мутновская геотермальная система характеризуется раздельной разгрузкой пара и воды на высоких и низких гипсометрических отметках. Скважины месторождения также вскрывают верхний паровой и нижний водный резервуары с температурами соответственно около 240°C и выше 250°C (до 272°C).

На рис. 38 показана схема Мутновского геотермального района с точками отбора проб. В пробах представлены холодные поверхностные воды, атмосферные осадки, источники, вода которых содержит хлор-ион (Ниже-Жировские и Войновские), конденсаты паровых струй, вода из кипящих и горячих малodeбитных и бессточных котлов, питание которых осуществляется смесью глубинного пара и поверхностных нисходящих вод. Весь набор полученных данных показан в табл. 22 (в табл. 22 включены данные из работы А.Т. Сережникова и др. [49]). Прежде чем наносить эти изотопные составы на диаграмму $\delta D - \delta^{18}O$, попытаемся разобраться с возможными путями фракционирования "исходной" глубинной термальной воды, которая на пути к поверхности вскипает, а вблизи поверхности смешивается с вадозными водами.

Легкий изотоп кислорода ^{16}O концентрируется в паре при температурах вплоть до критической, где фракционирование исчезает. Чем ниже температура, тем больше фракционирование.

Ниже 221°C легкий изотоп водорода 1H концентрируется в паре, а между 221°C и критической температурой 374,15°C предпочитает жидкую фазу, максимально при 280°C. Это следует из выражений для соответствующих равновесных факторов фракционирования, приведенных в табл. 21. При одноактном механизме разделения изотопный состав воды, пара и пароводяной смеси можно рассчитать по приближенным формулам:

$$\delta_v = \delta_{пвс} + Y\Delta, \quad (7.6)$$

$$\delta_{п} = \delta_{пвс} - (1 - Y)\Delta.$$

Эти формулы уже были получены нами в гл. 2. Здесь $\Delta = \delta_v - \delta_{п}$ – фактор изотопного разделения, температурная зависимость которого определяется по первым двум формулам табл. 21.

Кроме этого простого равновесного механизма, который при средних величинах Y – массовой доли отделившегося пара – дает максимальные изотопные эффекты [194], рассмотрим также простейшую модель кипящего (100°C) источника, питающегося смесью поверхностной воды изотопного состава δ_m с глубинным паром изотопного состава δ_0 . С поверхности источника уходит пар изотопного состава $\delta_{п}$, а вода самого источника имеет изотопный состав δ_k , который и нужно оценить.

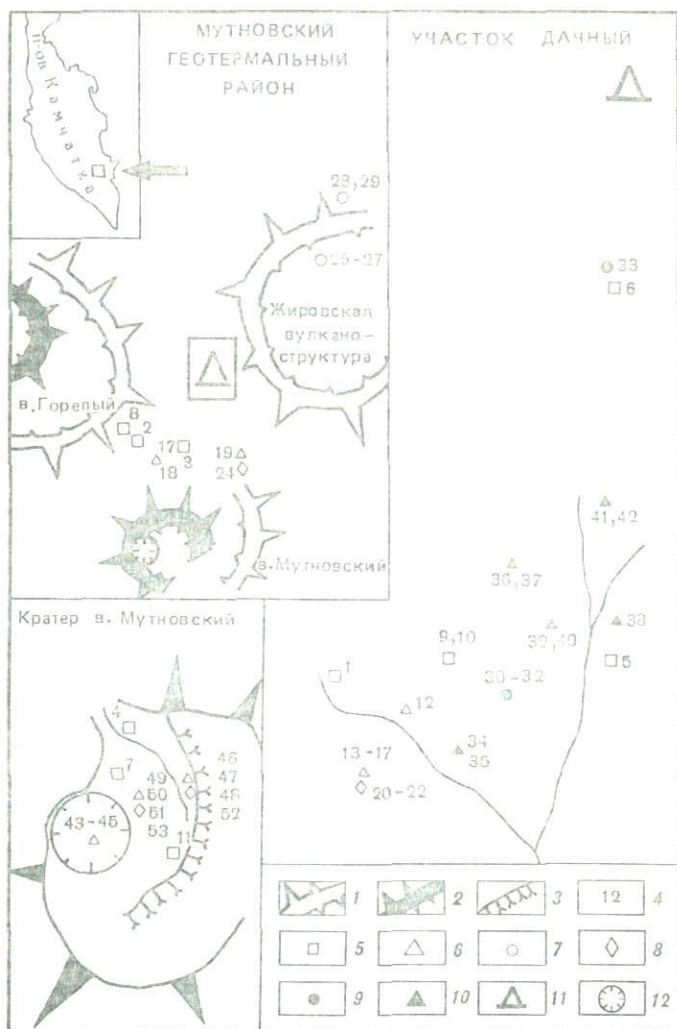


Рис. 38. Схема Мутновского геотермального района

1 – кратеры и кальдеры древних вулканов; 2 – кратеры действующих вулканов; 3 – ледники; 4 – номера точек опробования, совпадающие с номерами в табл. 22; 5 – метеорные воды; 6 – паровые струи; 7 – горячие источники с водой хлоридно-натриевого состава; 8 – бессточные котлы; 9 – “водные” скважины; 10 – “паровые” скважины; 11 – Дачный участок Мутновского месторождения; 12 – Активная воронка Мутновского вулкана

Запишем уравнение изотопного баланса:

$$\delta_K (M + \Delta M) = \delta_K (M) + \frac{\Delta m_1}{\Delta m_1 + \Delta m_2} \delta_0 + \frac{\Delta m_2}{\Delta m_1 + \Delta m_2} \delta_M - \frac{\Delta m_3}{\Delta m_3 + \Delta m_4} \delta_K - \frac{\Delta m_4}{\Delta m_3 + \Delta m_4} \delta_P. \quad (7.7)$$

Здесь M – масса воды в источнике; ΔM – общее приращение массы; Δm_1 ,

Т а б л и ц а 22
Изотопный состав метеорных и термальных вод
Мутновского геотермального района [63]

№ пробы	Место пробы	Дата отбора	$\delta^{18}\text{O}$	δD
1	2	3	4	5
1	Истоки р. Фальшивая	VIII.83	-13,6	-89
2	Вода из зондировочной скважины Т-39	VIII.83	-14,3	-100
3	Ручей, дренирующий Северо-западное термальное поле	VIII.83	-12,6	-84
4	Река Вулканная	VIII.83	-14,1	-91
5	Холодный источник в каньоне р. Фальшивая 4	1978	-13,7	-87
6	Скважина В-8, Дачный участок	VI.83	-12,7	-96
7	Ручей из-под снежника, в кратере влк. Мутновский	VIII.83	-14,4	-101
8	Колонка снега на борту кальдеры влк. Горелый	VIII.83	-12,1	-76
9	Колонка снега, выпавшего за зиму на Дачном участке	I.V.83	-12,9	-83
10	Дождь тайфун, участок Дачный	VIII.83	-11,0	-62
11	Ручей из-под ледника восточного борта кратера влк. Мутновский	VIII.83	-17,4	-124
Паровые струи				
12	"Нижняя", 500 м к северу от Активной группы	VII.82	-17,5	-116
13	Активная группа	VII.82	-14,5	-107
14	То же	VIII.83	-15,5	-104
15	"	VIII.83	-14,7	-111
16	"	VIII.83	-15,2	-94
17	Северо-западное термальное поле	VII.82	-14,2	-104
18	То же	VII.83	-15,9	-96
19	Северо-восточное термальное поле	VII.82	-13,9	-96
Кипящие котлы и малодобитные кислые источники				
20	Активная группа	VIII.83	-11,0	-88
26	То же	1978	-2,9	-71
22	"	1978	-9,1	-72
23	Дачные источники	1978	-11,0	-101
24	Северо-восточное термальное поле	1978	-5,6	-81
Горячие источники с водой хлоридно-натриевого состава				
25	Войновские	VIII.83	-12,7	-99
26	"	1977	-12,6	-105
27	"	1979	-13,5	-93
28	Нижне-Жировские	1979	-12,5	-102
29	Нижне-Жировские*	-	-12,6	-101
"Водные" скважины				
30	№ 1	VII.82	-13,2	-110
31	№ 1	IV.83	-13,8	-103
32	№ 1	IV.83	-13,8	-113
33	№ 14	VIII.83	-13,5	-113

Таблица 22 (окончание)

1	2	3	4	5
"Паровые" скважины				
34	В-1	VII.82	-15,8	-104
35	В-1	VIII.83	-15,5	-103
36	В-2	VII.82	-14,7	-102
37	В-2	VIII.83	-15,8	-98
38	№ 15	IV.83	-14,2	-103
39	№ 19	IV.83	-15,7	-110
40	№ 19	VIII.83	-17,2	-123
41	№ 18	VII.83	-20,4	-126
42	№ 18	VIII.83	-21,5	-130

* По данным Е.А. Вакина.

Δm_2 — массы питающего пара и поверхностной воды; $\Delta m_3, \Delta m_4$ — расход источника в виде воды и пара.

Обозначим $\Delta m_1 / (\Delta m_1 + \Delta m_2) = y_1$ и $\Delta m_4 / (\Delta m_3 + \Delta m_4) = y_2$. Пусть масса воды в источнике постоянна, т.е. $\Delta M = 0$. Тогда

$$y_1 \delta_0 + (1 - y_1) \delta_m - (1 - y_2) \delta_k - y_2 \delta_n = 0. \quad (7.8)$$

При испарении воды источника происходит фракционирование изотопов, которое можно описать приближенным выражением

$$\delta_k = \delta_n + \Delta^*, \quad (7.9)$$

где Δ^* — коэффициент фракционирования с учетом кинетики процесса испарения. Подставим (7.9) в (7.8) и, принимая во внимание, что расход равен приходу (условие стационарности), получаем

$$\delta_k = y_1 \delta_0 + (1 - y_2) \delta_m + \Delta^* y_2. \quad (7.10)$$

Максимальный изотопный эффект будет при $y_1 = y_2 = 1$, т.е. когда питание источника осуществляется только конденсатом пара, а разгрузка — только испарением. В этом случае

$$\delta_k = \delta_0 + \Delta^*. \quad (7.11)$$

Величина Δ^* складывается из равновесного фактора фракционирования при температуре испарения (100°C) и кинетического фактора. Согласно Стюарту [188], кинетический фактор можно оценить из соотношения

$$\Delta' = n \cdot 100 \left(\frac{D}{D_1} - 1 \right). \quad (7.12)$$

Здесь D и D_1 — коэффициенты диффузии в воздухе изотопно легкой и изотопно тяжелой воды соответственно; n — константа, величина которой в зависимости от геометрии испаряющейся поверхности меняется в интервале $0,35 \leq n \leq 0,58$. При 20°C , согласно [188], отношение D/D_1 для H_2O и HDO равно 1,024, а для H_2^{16}O и H_2^{18}O — 1,029. Приняв для n значение 0,5 [128] и считая, что отношение D/D_1 от температуры зависит слабо, для изотопного эффекта стационарного поверхностного испарения полу-

чаем

$$\Delta^*D = \Delta D(100^\circ\text{C}) + 12^0/00, \quad (7.13)$$

$$\Delta^*{}^{18}\text{O} = \Delta {}^{18}\text{O}(100^\circ\text{C}) + 14^0/00.$$

А поскольку $\Delta D(100^\circ\text{C}) \approx 27^0/00$ и $\Delta {}^{18}\text{O}(100^\circ\text{C}) \approx 5^0/00$, то $\Delta^*_{\text{max}}D \approx 40^0/00$, $\Delta^*_{\text{max}}{}^{18}\text{O} \approx 19^0/00$.

Это и есть достаточно грубая оценка максимального изотопного утяжеления воды бессточных котлов, питающихся паром. Наклон зависимости $\delta D - \delta {}^{18}\text{O}$ можно оценить из соотношения

$$\text{tg}\beta = (\delta_{\text{max}}D - \delta_M D) / (\delta_{\text{max}}{}^{18}\text{O} - \delta_M {}^{18}\text{O}). \quad (7.14)$$

Подставив в это выражение уравнение (7.11) с максимальным значением кинетического изотопного сдвига, получим

$$\text{tg}\beta = (\delta_0 D - \delta_M D + 40) / (\delta_0 {}^{18}\text{O} - \delta_M {}^{18}\text{O} + 19). \quad (7.15)$$

Для Мутновской геотермальной системы δD поверхностных и глубинных вод (скв. № 1) отличаются примерно на $10^0/00$, а по кислороду поверхностные и глубинные воды примерно одинаковы. Поэтому

$$\text{tg}\beta = 50/19 \approx 2,6. \quad (7.16)$$

Рассмотрим теперь с точки зрения проведенного теоретического анализа данные по изотопии вод Мутновского района.

В качестве точки отсчета выберем средний изотопный состав "водных" геотермальных скважин № 1 и № 14, что дает $\delta {}^{18}\text{O} = -13,6^0/00$ и $\delta D = -110^0/00$. Средний изотопный состав поверхностных вод (без атмосферных осадков): $\delta {}^{18}\text{O} = -13,5^0/00$, $\delta D = 94^0/00$. Линия изотопного состава воды, адиабатически охлаждающейся от 270°C (эта температура в среднем соответствует энтальпии воды из скв. № 1) до 100°C и теряющей пар по одноактному механизму, строится на диаграмме $\delta D - \delta {}^{18}\text{O}$ следующим образом (рис. 39). Величины Δ , входящие в формулы (7.6) вычисляются для разных температур из первых соотношений табл. 21, а величина паросодержания Y — по балансу энтальпии. Эта линия и линия изотопного состава пара, отделяющегося от воды при заданной температуре, рассчитаны по формулам (7.6). С линией, соединяющей средние составы термальной и поверхностной вод, линия изотопного состава охлаждающейся термальной воды образует на графике зону смешения депарированной термальной воды с поверхностной. Отрезок прямой, соединяющий точки средних составов глубинной и поверхностных вод, является линией смешения кондуктивно охлажденной (без изменения изотопного состава) термальной воды с поверхностной. Можно также представить этот отрезок как линию смешения изоэнтальпийной пароводяной смеси с поверхностной водой. Тогда, рассчитав долю холодной воды (10°C), необходимую для достижения определенной температуры, и испарив при этой температуре смешанную воду, можно построить вторую ветвь линии изотопного состава пара уже от смешанной воды.

Таким образом, на диаграмме выделяется зона изотопного состава пара, которая вместе с окрестностью точки среднего состава поверхностных вод образует обширную область смешения паровых конденсатов с поверхностными водами. В принципе эти смешанные паровые дериваты

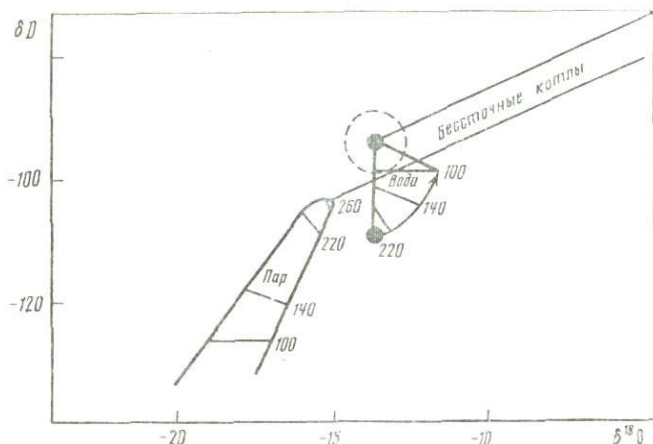


Рис. 39. Диаграмма смешения-фракционирования дейтерия и кислорода-18 в водах Мутновского геотермального района

Числа указывают температуры, при которых происходит разделение пара и воды по одноактному механизму

могут дать еще одну область вторичного пара – область еще более облегченных вод, не показанную на рис. 39. Изотопные составы утяжеленных за счет поверхностного испарения вод малодобитных и бессточных кипящих котлов образуют широкую зону, протягивающуюся на графике от зоны смешанного пара по направлению к области магматогенных вод. Наклон этой зоны, как мы уже выяснили, около 2,6.

Наложим построенную таким образом диаграмму на график изотопных составов термальных вод Мутновского геотермального района (рис. 40). С учетом разброса изотопных составов поверхностных холодных водотоков все точки составов термальных вод ложатся в "отведенные" для них места. В зоне смешения глубинных вод с поверхностными оказываются точки составов Нижне-Жировских и Войновских кипящих источников.

Точки составов "паровых" скважин тяготеют к высокотемпературной части зоны пара; примерно туда же ложатся и составы конденсатов естественных паровых струй, но несколько выше, попадая в область смешения с поверхностными водами. Изотопные составы воды кипящих котлов ложатся в зону стационарного поверхностного испарения, причем точка самого тяжелого состава примерно отвечает максимальным изотопным эффектам утяжеления ($\sim 30\text{‰}$ по δD и 12‰ по $\delta^{18}O$ относительно теоретического состава глубинного пара).

Подобные построения впервые провели Гиггенбах для систем Эль-Татю (Чили) [125], а также Гиггенбах и Стюарт для новозеландской системы Вайракей [128]. Во всех случаях термальные воды скважин и естественных термопроявлений в пределах одного района почти однозначно классифицируются на основе их изотопного состава, который для высокотемпературных систем может варьировать в весьма широких пределах. Там, где на поверхность выходят достаточно высокоминерализованные воды, результаты такой классификации хорошо подтверждаются изотопно-солевыми графиками смешения, детально разработанными Трюсделлом и др. [194].

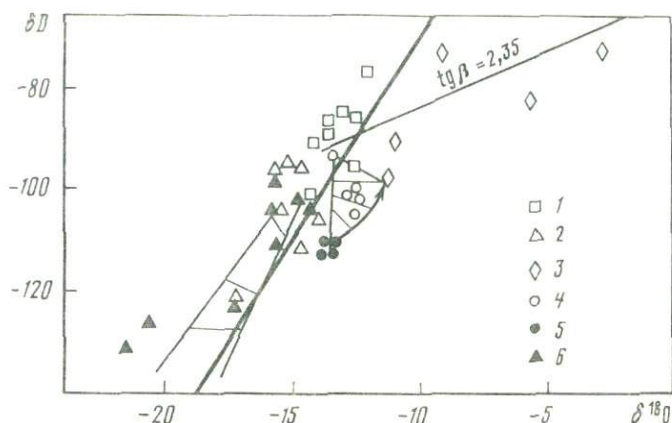


Рис. 40. Диаграмма изотопных составов вод Мутновского геотермального района (без кратера влк. Мутновский) с наложенной на нее диаграммой рис. 39

1 — метеорные воды; 2 — паровые струи; 3 — кипящие бессточные котлы; 4 — горячие хлоридно-натриевые источники; 5 — "водяные" скважины; 6 — "паровые" скважины

Если бы водное питание за счет летучих магматического очага было заметным, оно проявилось бы только в изотопном составе воды из самых глубоких и самых нагретых горизонтов, доступных бурению. Естественные термоявления, как мы видим, в силу смешения и фазового разделения выводят на поверхность воды весьма пестрого изотопного состава.

Многочисленными изотопными исследованиями установлено, что почти для всех геотермальных систем, в питании которых не участвуют морские воды или захороненные воды эвапоритовых формаций (геотермальные системы Рейкьянесс и Свартсенги в Исландии, термальные воды Арима в Японии и др.), изотопные составы воды из наиболее нагретых зон показывают тренд только в сторону утяжеления кислорода. Иными словами, в большинстве случаев это локальные метеорные воды, изменившие изотопный состав кислорода за счет взаимодействия с вмещающей породой.

РАВНОВЕСИЯ ВОДОРОД-ВОДА И ВОДОРОД-МЕТАН

Лайон и Халстон [153] подробно обсуждают изотопное фракционирование водорода между водой и молекулярным водородом, водой и метаном в гидротермальных условиях. Скорости изотопного обмена в этих системах неизвестны, однако из этой же работы следует, что в стальной ампуле без катализатора в интервале температур 100–250 °С константа скорости изотопного обмена вода-водород зависит от температуры примерно как $\ln K = -3,43 + 550/T$, что соответствует времени полупревращения при 225 °С около 10 мин.

Скорость изотопного обмена между метаном и водой гораздо медленнее, но в присутствии подходящего катализатора равновесие может установиться за несколько недель.

Пока опубликовано немного работ по измерениям изотопного состава молекулярного водорода и водорода метана в газах из геотермальных

Таблица 23

Изотопные составы молекулярного водорода, водорода воды
и метана флюидов из скважин некоторых геотермальных систем.
Измеренные и рассчитанные температуры

Геотермальная система, № скважины	$\delta D^0 / \text{‰}, \text{SMOW}$			Температура, °C		
	H ₂ O	H ₂	CH ₄	t _{изм}	t _{H₂}	t _{CH₄}
СССР, Камчатка, Мутновская, скв. № 16*	-100	-495	-	240	260	-
Новая Зеландия						
Вайракей W-28	-45	-502	-154	240	210	305
W-81	-45	-600	-174	248	125	155
Бродлендс B-11	-40	-399	-154	289	335	255
B-25	-40	-413	-145	298	345	335
Нгава NG-2	-31	-362	-151	240	380	215
NG-4	-31	-330	-143	250	435	285
NG-9	-31	-310	-147	239	475	245
Исландия						
Рейкьянесс H-1	-22,5	-360	-	260	380	-
Хварагерди 8	-65,4	-512	-	220	218	-
Несьявеллир 2	-71,7	-516	-	-	217	-
Намафьядль 4	-98,0	-449	-	270	320	-
США						
Солтон-Си	-78	-	-	300	220	250

* Подготовка пробы к анализу и анализ проведены Е.П. Лагутиной и А.Л. Девирцем в ГЕОХИ АН СССР.

скважин. Впервые такие данные получил Арнасон [83], в работе которого приводятся результаты по скважинам исландских геотермальных систем Хварагерди, Криусвик, Несьявеллир и Рейкьянесс. Наиболее детально изучены газы из скважин новозеландских систем Вайракей, Бродлендс, Нгава в работе Лайона и Халстона [153], где проведено комплексное измерение изотопного состава и водорода в H₂, CH₄ и H₂O и углерода в CH₄ и CO₂.

В работе японских авторов [180] получена одна цифра по изотопному составу молекулярного водорода в газе из скважины Намафьядль. Паники и Гонфьянтини (по [196]) приводят данные Крейга по температуре изотопного равновесия водорода H₂ и CH₄ с водой из скважины Солтон-Си. Изотопный состав H₂ измерен нами в газе из скв. № 16 Мутновского месторождения [67] (табл. 23).

Разброс рассчитанных температур достаточно велик, но можно проследить некоторые закономерности. Так, для Мутновского месторождения изотопная температура 260 °C близка к средней, измеренной в водном продуктивном резервуаре на глубинах 1100–1500 м (скважина № 16 вскрывает верхний пароконденсатный резервуар на глубине 400–600 м). Водородная изотопная температура для системы Намафьядль в точности соответствует максимальной измеренной температуре в скважинах этого месторождения.

Для систем Нгава и Бродлендс, флюиды которых отличаются самыми высокими газосодержаниями и невысокими концентрациями водорода, получаются сильно завышенные температуры. Для месторождения Рейкьянесс характерно невысокое газосодержание и невысокие концентрации водорода (0,2% в сухом газе). Здесь также значительно, почти на 100 °С по сравнению с максимально измеренной температурой (292 °С), завышена изотопная температура.

Водные скважины месторождения Вайракей выводят на поверхность депарированный и сильно дегазированный флюид с малыми концентрациями водорода. Водородные изотопные температуры получаются заметно заниженными. Температуры, рассчитанные по изотопному равновесию метан–вода, в целом ближе к измеренным, но малое число данных не позволяет выявить закономерностей в отклонениях этих температур от измеренных.

В общем нужно отметить, что данных по изотопному составу водорода в молекулярном водороде и метане для газов из геотермальных скважин пока явно недостаточно, чтобы делать окончательные выводы об изотопном равновесии водорода в пластовых условиях, однако общее соображение о высокой скорости изотопного обмена в системе H_2-H_2O убеждают в том, что изотопное равновесие в этой системе достигается, а наблюдаемые на опыте отклонения, видимо, связаны с некоторыми обстоятельствами, которые не учитываются.

Так, например, если водорода в системе мало, а сероводорода много, то небольшие количества водорода, образующиеся при взаимодействии H_2S с железом обсадных труб, могут давать заметный вклад как в общую концентрацию водорода, так и в его изотопный состав – в данном случае в сторону облегчения общего водорода. Вполне вероятно, что именно этим можно объяснить результаты для скважин Вайракея. При изотопном обмене между водородом и метаном, метаном и водой возможны кинетические эффекты – скорости обмена для этих систем невелики. Неясно, как влияют на кинетику обмена рН воды, парообразование, наличие или отсутствие минералов, контролирующих окислительно-восстановительную обстановку, и т.д. Возможны и просто методические ошибки при подготовке проб к изотопному анализу. Вероятность таких ошибок должна возрастать, если концентрация водорода мала и к тому же ниже концентрации метана. Мешать в этом случае могут и гомологи метана – этан и пропан, – если они присутствуют в заметных количествах. Водород этих соединений значительно тяжелее молекулярного водорода.

Обмениваться изотопами водорода могут сероводород и аммиак. Однако мы не располагаем никакими сведениями об измерениях изотопного состава водорода этих соединений в природных геотермальных флюидах.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ CO_2-H_2O

Изотопный состав кислорода углекислоты измеряли итальянские авторы [168] для скважинных флюидов Лардерелло. Изотопное равновесие в системе H_2O-CO_2 устанавливается очень быстро, за время порядка часов, но в жидкой воде. Способ изотопного уравнивания с CO_2 используется в практике изотопных исследований для определения $\delta^{18}O$ воды [17].

Т а б л и ц а 24

Изотопные составы кислорода H_2O и CO_2 в скважинных флюидах геотермальных месторождений Лардерелло [168] и Мутновского [60]

Геотермальное месторождение, № скважины	$\delta^{18}O$, SMOW		$t_{изм}$ на устье скважины	$t_{изот}$
	H_2O	CO_2		
Лардерелло				
№80	-3,25	13,9	239	225
№114	-1,41	17,9	233	192
№101	-0,83	17,6	201	205
№161	-2,60	15,9	227	204
Мутновское *				
№1	-13,8	0,3	200	278
В-1	-15,5	7,4	205	150
В-2	-14,7	0,6	160	256
16	-15,3	3,9	180	194

*Изотопный анализ проб Мутновского месторождения проводился в лаборатории Э.М. Галимова (ГЕОХИ АН СССР).

Каким образом и за какое время устанавливается изотопное равновесие кислорода в газовой фазе, неизвестно. По-видимому, гораздо медленнее, так как в растворе такой обмен осуществляется через промежуточный ионный комплекс HCO_3^- .

Мы провели измерения изотопного состава кислорода для нескольких скважин и естественных паровых выходов Мутновского месторождения [60] (табл. 24). Из табл. 24 следует, что рассчитанные температуры в большинстве случаев близки к температурам на устьях скважин, т.е. к температурам отбора. В двух пробах температуры оказались близкими к температурам в пластовых условиях (скв. № 1 и В-2 Мутновского месторождения).

Из-за большой скорости изотопного обмена пробы, отобранные из малодебитных скважин или естественных термопроявлений, должны обнаруживать изотопное переуравновешивание, т.е. рассчитанные изотопные температуры должны быть близки к температуре отбора. Для скважин Мутновского месторождения мы наблюдаем именно такую закономерность: изотопные температуры скважин с заметным расходом (скв. № 1 около 20 кг/с, скв. В-2 – 7 кг/с) существенно выше, чем в закрытой скважине В-1 или малодебитной № 16 (< 3 кг/с).

РАВНОВЕСИЕ СЕРОВОДОРОД–СУЛЬФАТ

Сера имеет множество валентных состояний и проявляет заметное изотопное фракционирование. Изотопное равновесие в системе $H_2S-HS^- - HSO_4^- - SO_4^{2-}$ устанавливается быстро в кислых растворах и очень медленно при высоких рН. В воде геотермальных резервуаров с температурами 250–280 °С, имеющей рН, как правило, близкий к 6, серосодержащие компоненты могут совместно присутствовать без заметного изотопного обмена в течение сотен лет. Эта система в приложении к геотермальным системам изучалась начиная с работы Рафтера и др. [172] и изучается

Таблица 25

Минимальное время, необходимое для 90%-ного приближения к равновесию между водными сульфатами и сульфидами при $\Sigma S = 0,01$ моль/кг [179]

$t, ^\circ\text{C}$	pH			$t, ^\circ\text{C}$	pH		
	2	4-7	9		2	4-7	9
350	4,5 часа	17 дней	10^2 лет	150	200 дней	$4 \cdot 10^3$ лет	10^9 лет
300	15 часов	140 дней	10^3 лет	100	10 лет	$4 \cdot 10^5$ лет	10^{12} лет
250	3 дня	4,4 года	10^5 лет	50	500 лет	$2 \cdot 10^8$ лет	10^{11} лет
200	20 дней	90 лет	10^7 лет				

до сих пор как экспериментально, в плане исследования кинетики и механизма обмена (см., например, [14]), так и в целях изотопной геотермометрии [176]. Сложность интерпретации данных, полученных по изотопному составу серы в H_2S и SO_4^{2-} , заключается в том, что не совсем ясны калибровки факторов изотопного фракционирования для высокотемпературных минерализованных растворов, где сульфат-ион испытывает склонность к комплексообразованию. Существуют калибровки для пар H_2S — SO_4^{2-} , H_2S — HSO_4^- , H_2S — NaSO_4 , отличающиеся по температурным зависимостям. Кроме того, система H_2S — SO_4^{2-} весьма химически подвижна и чувствительна к окислительно-восстановительным условиям. В поверхностных условиях сероводород легко окисляется до сульфата, а сульфат, наоборот, органическими соединениями или с помощью сульфат-редуцирующих бактерий восстанавливается до сероводорода или серы.

По-видимому, Игумнов [21, 22] впервые показал, что скорость изотопного обмена в системе сульфат—сульфид начинает быть заметной при температурах выше 200°C и сильно зависит от pH и температуры раствора. Последние оценки Сакай [179], а также Омото и Ласага [166] определяют время установления изотопного равновесия в растворе между сульфатами и сульфидами при общей концентрации серы 0,01 моль/кг числами, приведенными в табл. 25.

Кусакабе [151] провел детальное исследование изотопного состава серы H_2S и сульфата из скважинных флюидов Вайракея. Имеются сведения о составе серных компонентов скважинных флюидов исландской системы Крабла [179]. Из многочисленных опубликованных данных по изотопному составу серных компонентов из газов и растворов естественных термопроявлений, включая высокотемпературные вулканические газы, из минеральных новообразований, из изверженных и осадочных пород следует, что, как правило, трудно составить общий баланс серы и установить долю окисленных форм, образованных в экзогенных условиях из сульфидной серы. Детально эти вопросы обсуждаются в монографии В.И. Виноградова [10], в работе Гиггенбаха [124], в статьях японских авторов по изотопному составу серы океанических базальтов [178].

Что же касается скважинных растворов, то здесь трудности интерпретации изотопного состава сульфидной и сульфатной серы те же, что и при установлении степени химического равновесия H_2S — SO_4^{2-} , упоминавшиеся выше. Чем выше температура на глубине и чем больше вероятность обнаружить

Таблица 26

Концентрации и изотопный состав серы сульфата
и сероводорода из скважин Вайракея и Краблы (по [151])

Компоненты	Вайракей скв. W-28, $t_{\text{изм.}} =$ $= 250^\circ\text{C}$	Краблы скв. KG-8 $t_{\text{изм.}} =$ $= 210^\circ\text{C}$	Компоненты	Вайракей скв. W-28, $t_{\text{изм.}} =$ $= 250^\circ\text{C}$	Краблы скв. KG-8 $t_{\text{изм.}} =$ $= 210^\circ\text{C}$
pH (при 25°C)	8,0	7,5	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}), \text{‰}$	+5,6	+0,3
SO_4^{2-} ммоль/кг	0,29	1,8	$\delta^{34}\text{S}(\Sigma\text{S}), \text{‰}$	+15,9	+2,0
H_2S , ммоль/кг	0,11	1,7	$t_{\text{изот.}}, ^\circ\text{C}$	354	1140
$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}), \text{‰}$	+22,6	+3,8			

близкое к равновесному соотношение изотопов ^{34}S , тем меньше сульфат-иона присутствует в гидротермальных растворах. Удаление водорода из раствора в зонах вскипания приводит к возрастанию окислительного потенциала в системе и окислению сульфидной серы до сульфатной. Вероятно, эти "внешние" факторы также являются одной из причин отсутствия равновесия изотопного обмена между компонентами серы в высокотемпературных геотермальных системах. Данные, полученные Кусакабе [151] для скважинных флюидов Вайракея и Краблы, представлены в табл. 26.

Несмотря на то что концентрации сульфата и сероводорода весьма значительны и никаких методических трудностей при отборе проб возникнуть не должно, результаты демонстрируют существенно неравновесное распределение $\delta^{34}\text{S}$. В табл. 26 показан один из анализов Кусакабе [151], остальные дают еще более высокие расчетные температуры – $370\text{--}400^\circ\text{C}$, если пользоваться температурной калибровкой Сакаи, приведенной в табл. 21. Видимо, эти достаточно высокие изотопные температуры – не просто результат установления изотопного равновесия в более глубоких и более прогретых частях геотермальных резервуаров, а следствие суперпозиции большого числа факторов, из которых существенными являются кинетические эффекты фракционирования при окислении сульфидных минералов и сероводорода на более высоких уровнях. Как было показано выше, парциальные давления сероводорода довольно хорошо отвечают равновесным при температурах продуктивных зон в достаточно широком интервале температур, вплоть до сравнительно низких. Следовательно, поступление сероводорода в раствор при взаимодействии вода–порода осуществляется по всему разрезу геотермальной системы, а не только из тех глубин, температуре которых якобы отвечают наблюдаемые изотопные составы сульфатной и сульфидной серы.

Изотопный состав общей серы геотермальных растворов варьирует в широких пределах от $+2\text{‰}$ (CD) до $+20\text{‰}$, т.е. от значений, близких к приписываемым "ювенильной" сере, до близких к морским сульфатам [10]. Ясно, что просто изотопный состав соединений серы из раствора мало что говорит об истинном изотопном составе и происхождении источника этой серы. Для составления хотя бы примерного баланса серы в геотермальной

системе нужно извлечь и проанализировать серу из пород коллектора по возможно более полному разрезу.

Гиггенбах [124], считая, что основным поставщиком серы в гидротермальные растворы месторождений зоны Таупо являются граувакки мелового фундамента, получил по 20 образцам кернов глубоких скважин среднее значение изотопного состава общей серы пород около +6‰, причем с примерно одинаковым изотопным составом серы S^{2-} и S^{6+} . В растворах же Вайракея средний изотопный состав общей серы составляет около +15‰. Следовательно, если по породам можно сделать вывод о заметной доле магматической ("базальтовой") серы, то по растворам приходится делать заключение об участии в их формировании осадочного материала, главным образом морского происхождения.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ CO_2-CH_4

Благодаря сравнительной простоте и надежности определения изотопного состава углерода данных по этой системе накоплено очень много, главным образом на примере объектов, связанных с нефтегазоносностью [12]. Наибольшее число фактических данных по системе CO_2-CH_4 в геотермальных флюидах из скважин высокотемпературных месторождений получено итальянскими и новозеландскими исследователями [153, 168]. Большая работа по газам естественных термопроявлений Камчатки проделана Бескровным и Лобковым [3]. Нами [67] получены данные по скважинам Мутновского месторождения.

Вкратце история этих исследований, согласно Трюселлу и Халстону [196], такова. Крейг [99] рассчитал температурную зависимость фракционирования ^{13}C между CO_2 и CH_4 и использовал эти результаты для оценки глубинных температур геотермальной системы Йеллоустонского национального парка. Он получил вполне разумные значения температур в интервале 200–300 °С. Используя калибровочный график Крейга, Халстон и Маккейб [141] получили для газов из скважин Вайракея температуры 235–260 °С в прекрасном соответствии с измеренными температурами. Подобные же результаты приведены в работе Феррара и др. [196] по скважинам Лардерелло. Однако Боттинга [94] в 1969 г. нашел ошибку в расчетах Крейга и "поднял" расчетные температуры на 75–100 °С. И уже во всех последующих работах появились рассуждения об отсутствии изотопного равновесия в системе CO_2-CH_4 в гидротермальных условиях. Близость температур, рассчитанных по изотопным равновесиям H_2S-SO_4 и CO_2-CH_4 для скважинных флюидов Вайракея, – 350–400 °С – сделала популярной гипотезу о том, что на самом деле равновесие устанавливается, но на более глубоких уровнях, в более нагретых и не доступных пока бурению частях геотермальных систем [142].

В табл. 27 приводятся некоторые результаты изотопных анализов CO_2 и CH_4 для скважинных флюидов новозеландских геотермальных систем, наши данные по Мутновскому месторождению, а также недавно полученные результаты японских авторов по скважинам исландских месторождений [180].

Изотопный состав углерода углекислоты камчатских и новозеландских геотермальных систем попадает в интервал, определяемый в настоящее вре-

Т а б л и ц а 27
 Изотопный состав углерода CO₂ и CH₄ в газах
 из скважин некоторых неотермальных месторождений

Геотермальное месторождение № скважины	$\delta^{13}\text{C}^0/_{00}$, PDB		$t_{\text{изм.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{изот.}}, ^\circ\text{C}$	Литератур- ный источ- ник
	CO ₂	CH ₄			
СССР					
Мутновское *					
1	-8,5	-27,8	270	385	[67]
B-1	-6,0	-27,9	240	338	
B-2	-6,4	-29,7	240	316	
16	-7,1	-29,6	240	328	
Новая Зеландия					
Вайракей W-28					
	-5,3	-25,5	245	360	[153]
	W-81	-6,0	-25,5	238	375
Бродлендс B-11					
	-7,3	-26,3	289	385	
	B-23	-7,6	-26,9	298	380
Нгава NG-2					
	-8,9	-26,1	240	420	
	NG-4	-9,0	-26,5	250	420
	NG-9	-9,1	-26,4	239	420
Исландия					
Крабла 15					
	-4,0	-35,5	300	222	[180]
	8	-2,7	-39,3	215	178
Намафьядль**					
	-4,8	-32,7	270	279	

* Анализы выполнены в лаборатории Э.М. Галимова (ГЕОХИ АН СССР). Вместо измеренных температур приведены средние.

** Номер скважин не указан. Вместо измеренной температуры приведена средняя по данным [88].

мя для "нормально-магматической" углекислоты, $-8^0_{00} < \delta^{13}\text{C} < -5^0_{00}$. Углерод исландских высокотемпературных систем оказывается неожиданно заметно обогащенным изотопом ¹³C, что объясняется авторами работы [180] непосредственным поступлением CO₂ в геотермальную систему (в данном случае имеется в виду Крабла) из неглубоко залегающего магматического очага и фракционированием CO₂ при отделении от базальтового расплава. При этом в работе [180] имеется ссылка на экспериментальное определение фактора фракционирования [204], которое составляет при 1200 °C около 4‰ в сторону утяжеления отделяющегося от расплава CO₂.

За исключением малого числа результатов, полученных для исландских геотермальных систем, практически все данные по скважинам, включая многочисленные анализы по скважинам Лардерелло [168], дают температуры изотопного равновесия в интервале 300–400 °C. Лайон и Халстон [153] утверждают, что если не учитывать результатов по системе Нгава, то имеется положительная корреляция между изотопными температурами и температурами, оцененными по SiO₂-геотермометру, близкими к измеренным.

Данные же японских авторов по Исландии показывают очень хорошее соответствие между измеренными и рассчитанными температурами – это неожиданный и интересный результат.

По данным Саккета и Чанга [12] изотопный обмен в смеси CO_2 и CH_4 при температуре 500°C в присутствии следов воды и Са-монтмориллонита в течение 10,5 сут полностью отсутствует. Гиггенбах оценил зависимость константы скорости изотопного обмена от температуры выражением

$$\lg k (\text{год}^{-1}) = 11,6 - 10\,190/T. \quad (7.17)$$

Это соответствует времени установления равновесия порядка миллионов лет при температуре 300°C , т.е. времени, превышающем время жизни геотермальных систем, и существенно превышает время установления химического равновесия между CO_2 и метаном, которое в отсутствие катализатора при температурах ниже 400°C также очень велико.

Выше было показано, что парциальное давление метана в геотермальных флюидах слабо зависит от температуры и явно не отвечает химическому равновесию. Исландские геотермальные системы в этом смысле не отличаются от всех остальных. По нашему мнению, основная доля метана поступает в геотермальные флюиды благодаря термическому гидролизу и деструкции рассеянного в породах углеродсодержащего вещества. Изотопный состав такого метана должен определяться изотопным составом исходного углерода и кинетическим эффектом фракционирования, который, безусловно, зависит от температуры процесса деструкции или гидролиза.

Такой вывод согласуется с детальными исследованиями Э.Т. Галимова [12] и подтверждается экспериментами Демарэ и др. [110].

Благодаря этим экспериментам было показано, как различаются по изотопному составу углерода метан и его ближайшие гомологи в реакции синтеза (из метана в электрическом разряде) или термической деструкции (из циклогексана при температуре 500°C). Еще в опытах Ланцета и Андерса [12] было показано, что в результате реакции Фишера–Тропша на больших степенях превращения при 177°C изотопный сдвиг между углеродом образующихся CO_2 и метана равен примерно 25‰ , а этан и более тяжелые углеводороды заметно легче по углероду, чем метан. В продуктах синтеза в электрическом разряде этан, пропан и бутан также оказались значительно легче исходного метана, но зато в продуктах деструкции циклогексана распределение изотопов углерода оказалось аналогичным распределению, характерному для всех природных углеводородных газов: $\delta_{\text{C}_{12}\text{H}_6}^{13}\text{C} < < \delta_{\text{C}_2\text{H}_6}^{13}\text{C} < \dots$. Похожим оказалось и распределение $\delta^{13}\text{C}$ в ряду гомологов метана из геотермальных газов Гейзеров, Серро-Прието, Йеллоустона и Стимбот-Спрингс.

Нам удалось с помощью предварительного обогащения и препаративной газовой хроматографии из большой пробы газа скв. № 16 Мутновского месторождения разделить углеводородную часть на две фракции: метан и этан + более тяжелые углеводороды (концентрация этана около 0,01%). Результат оказался аналогичным: $\delta^{13}\text{C} (\text{CH}_4) = -29,6\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{т.у.}) = -19,6\text{‰}$ (препаративная часть выполнена И. Шабяевой в лаборатории Э.М. Галимова, ГЕОХИ).

Таким образом, углеводородные газы даже самых высокотемпературных систем (Серро-Прието) не похожи на "абиогенные" газы – продукты синтеза в экспериментальных условиях, а вероятнее всего, представляют собой продукты метаморфизма углеродсодержащего осадочного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была сделана попытка обобщить данные по газовому составу большинства исследованных геотермальных систем. В качестве первого приближения для интерпретации фактического материала предлагается термодинамический подход. Для этого приведены общие сведения о геотермальных системах, о P - T -условиях и фазовом состоянии гидротермальных растворов в доступных частях геотермальных резервуаров и необходимые сведения по химической термодинамике основных газовых компонентов в гидротермальных условиях.

В рамках неизбежных при описании природных систем допущений и приближений получены соотношения, которые "должны" связывать парциальные давления основных газовых компонентов с температурой их местонахождения в первом – термодинамическом – приближении.

Ввиду сложности изучаемых объектов достаточно подробно рассмотрены вопросы методики получения достоверных фактических данных и их представления в форме, которая допускает толкование полученных результатов с термодинамических и общих геохимических позиций.

Представлены и обработаны данные по большому числу исследованных геотермальных месторождений мира, главным образом по составу газов из скважин с известными тепловыми и расходными характеристиками. Этот фактический материал, дополненный немногочисленными пока данными по изотопному составу геотермальных газов, является основой для следующих утверждений.

Компоненты газового состава геотермальных флюидов можно условно разделить на три группы: "активные" компоненты (CO_2 , H_2S , H_2), "инертные" компоненты (CH_4 + более тяжелые углеводороды) и "атмогенные" компоненты (азот и благородные газы). Аммиак из-за недостатка надежной информации пока не может быть отнесен ни к одной из этих групп.

Активные газы не испытывают кинетических затруднений при химических взаимодействиях в системе флюид–порода, и потому их парциальные давления в большой степени контролируются температурой, давлением и наличием или отсутствием определенных минеральных ассоциаций, составляющих вместе с водным раствором емкую буферную квазиравновесную систему.

Инертные компоненты – углеводороды – в гидротермальных условиях (при температурах ниже 300°C) не вступают в химические взаимодействия ни с какими другими компонентами геотермального флюида, и их парциальные давления определяются: а) мощностью источника углеводоро-

дов — необратимых реакций гидролиза и деструкции рассеянного и осадочного углеродсодержащего вещества; б) законами растворимости.

Парциальные давления атмосферных компонентов определяются только законами растворимости и историей фазового состояния флюида в данной геотермальной системе — процессы дегазации могут только уменьшить содержания атмосферных компонентов относительно их содержаний в водонасыщенном воздухе.

Химическая инертность азота и аммиака в гидротермальных условиях не следует из фактических данных, так же как нельзя однозначно утверждать, что в гидротермальных условиях идет синтез аммиака, хотя и наблюдается явный тренд зависимости фактических P_{NH_3} от температуры, близкий к рассчитанному для закрытой системы атмосферный азот—аммиак.

Так же как и для гидротермальных растворов, для газов нет прямых доказательств — ни химических, ни изотопных — непосредственного участия в вещественном питании геотермальных систем магматических ("эндогенных") флюидов. Основную роль в формировании газового состава геотермальных флюидов, видимо, играют вмещающие породы — магматические или осадочные, — и они отвечают за индивидуальные особенности газового состава для каждой конкретной геотермальной системы. Причем осадочные породы являются источником газов, не участвующих в химическом взаимодействии с вторичными минералами (CH_4 , NH_3 , N_2), иногда — источником большой мощности, как в случае новозеландской системы Нгава. Среди геотермальных систем с магматическими вмещающими породами можно выделить "исландский" тип систем, развивающихся в базальтах и отличающихся низкими значениями летучести кислорода в геотермальном флюиде — на уровне буфера QMF. К этому типу можно отнести гавайскую систему Пуна.

В целом же получено удовлетворительное согласие между фактическим и термодинамическим поведением "активных" компонентов геотермальных газов, т.е. в данном случае первое приближение можно взять за основу как в теоретическом, так и в чисто прикладном плане дальнейших геохимических исследований геотермальных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. М.: Наука, 1969. С. 118–128.
2. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. М.: Наука, 1974. 104 с.
3. Бескровный Н.С., Лобков В.А. Закономерности распространения углеводородных газов в современных гидротермальных системах Камчатки // Гидротермальный процесс в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1977. С. 110–119.
4. Брызгалин О.В. Некоторые сильные электролиты в надкритической области // Геохимия. 1985. № 8. С. 1184–1195.
5. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976. С. 85–114.
6. Вакин Е.А., Пилипенко Г.Ф. Мутновский геотермальный район на Камчатке // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука, 1979. С. 36–46.
7. Вакин Е.А., Кутыев Ф.Ш. Глубины генерации флюидной составляющей современных гидротерм // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука, 1979. С. 15–25.
8. Вартамян Г.С. Месторождения углекислых вод горно-складчатых регионов. М.: Недра, 1977. 285 с.
9. Вейсберг Б.Д., Браун П.Р.Л., Сьюард Т.М. Рудные элементы в активных гидротермальных системах // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 578–609.
10. Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.
11. Волков В.П., Рузайкин Г.И. Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. М.: Наука, 1974. 151 с.
12. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
13. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М.: Химия, 1964. 624 с.
14. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
15. Дроздин В.А. Гидродинамика пароводяных скважин // Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971. С. 262–265.
16. Дроздин В.А. Теплогидродинамический режим работы пароводяных скважин геотермальных месторождений Камчатки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1982. 19 с.
17. Есиков А.Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М.: Наука, 1980. 204 с.
18. Иванов В.В. Современная гидротермальная деятельность вулкана Эбеко на острове Парамушир // Геохимия. 1957. № 1. С. 21–34.
19. Иванов В.В. О происхождении и классификации современных гидротерм // Там же. 1960. № 5. С. 443–451.
20. Иванов В.В. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма // Химия земной коры. М.: Наука, 1964. Т. 2. С. 240–258.
21. Игумнов С.А. Обмен изотопами

- серы между сульфидом и сульфатом в гидротермальном растворе // Геохимия. 1976. № 4. С. 497–503.
22. *Исумнов С.А., Гриненко В.А., Помер Н.Б.* Температурная зависимость коэффициента распределения изотопов серы между H_2S и растворенными сульфатами в температурном интервале 260–400°С // Там же. 1977. № 7. С. 1085–1087.
 23. *Казьмин Л.А., Халиулина О.А., Карпов И.К.* Алгоритмы и программы: Всесоюз. науч.-техн. информ. Центр. Информ. бюл. № 3, П001353, 1975.
 24. *Кадик А.А., Максимов А.П., Иванов Б.В.* Физико-химические условия кристаллизации и генезис андезитов. М.: Наука, 1986. 230 с.
 25. *Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
 26. *Кирюхин А.В.* Теплогидродинамическая модель гидротермальная система–неглубоко залегающий магматический очаг // Вулканология и сейсмология. 1984. № 3. С. 25–35.
 27. *Киссин И.Г., Пахомов С.И.* Некоторые данные о роли высоких температур и давлений в формировании химического состава подземных вод // Докл. АН СССР, 1965. Т. 163.
 28. *Козинцева Т.Н.* Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенной температуре // Геохимические исследования в области высоких температур и давлений. М.: Наука, 1965. С. 121–134.
 29. *Кононов В.И.* Геохимия термальных вод областей активного вулканизма. М.: Наука, 1982. 216 с.
 30. *Кононов В.И., Поляк Б.Г.* Проблема выявления ювенильной компоненты в современных гидротермальных системах // Геохимия. 1982. № 2. С. 163–177.
 31. *Леонова Л.Л., Удальцова Н.И.* Геохимия урана и тория в вулканическом процессе на примере Курило-Камчатской зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 103 с.
 32. *Малинин С.Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 112 с.
 33. *Мамырин Б.А., Толстихин И.Н.* Изотопы гелия в природе. М.: Энергоатомиздат, 1981. 224 с.
 34. *Манухин Ю.Ф., Ворожейкина Л.А.* Гидрогеология Паратунской гидротермальной системы и условия ее формирования // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976.
 35. *Набоко С.И.* Вулканические эфегалиты и продукты их реакций // Тр. Лаб. вулканологии АН СССР. 1959. Вып. 16. С. 1–301.
 36. *Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях.* М.: Изд-во АН СССР, 1964. 172 с.
 37. *Набоко С.И.* Минералогия действующих гидротермальных систем и минералогический критерий температурного режима в их недрах // Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970. С. 3–13.
 38. *Намиот А.Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976. 183 с.
 39. *Науумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
 40. *Пампура В.Д.* Гидротермы долгоживущих вулканических центров. М.: Наука, 1981. 179 с.
 41. *Пампура В.Д.* Геохимия гидротермальных систем областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1985. 152 с.
 42. *Паужетские горячие воды на Камчатке.* М.: Наука, 1965. 207 с.
 43. *Пишпенко В.П.* Гидрохимическая и газовая геотермометрия высокотемпературных гидротермальных систем: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1986. 19 с.
 44. *Прасолов Э.М., Верховский В.Б., Поляк Б.Г.* Атмогенные компоненты современных гидротерм; теоретические расчеты и экспериментальные результаты // Геохимия. 1982. № 12. С. 1691–1704.
 45. *Рафальский Р.П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. 288 с.
 46. *Рафальский Р.П.* Растворимость шрита в гидротермальных растворах // Геохимия. 1985. № 1. С. 78–92.
 47. *Ривкин С.А., Александров А.А.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1978. 78 с.
 48. *Рыженко Б.Н., Волков В.П.* Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений // Геохимия. 1971. № 7. С. 760–773.

49. *Серезников А.И., Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Романов В.Н.* Дейтерий, кислород-18 и тритий в термальных водах Южной Камчатки // Там же. 1982. № 2. С. 178–184.
50. *Серезников А.И.* Сульфатные термальные воды Камчатки // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 1419–1422.
51. *Серезников А.И., Спиченкова М.В.* Геология и подземные воды Кошелевского вулканического массива // Там же. 1978. Т. 240. С. 681–684.
52. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Т.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
53. *Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.* Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 550 с.
54. *Стырикович М.А., Хабибулин И.К., Чхвирашвили Д.Е.* Исследование растворимости солей в водяном паре высокого давления // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. С. 1123–1126.
55. *Стырикович М.А., Чхвирашвили Д.Е., Неберидзе Д.Р.* Растворимость борной кислоты в насыщенном паре // Там же. 1960. Т. 134. С. 615–617.
56. *Таран Ю.А.* Углеводороды C_1 – C_4 в гидротермальных условиях // Там же. 1984. Т. 274. С. 1193–1196.
57. *Таран Ю.А.* Газовые геотермометры для гидротермальных систем // Геохимия. 1986. № 3. С. 339–354.
58. *Таран Ю.А., Пилипенко В.П., Непомнящая Н.Я.* Флуктуации состава газов Северо-Мутновского месторождения парогидротерм // Вулканология и сейсмология. 1982. № 1. С. 65–75.
59. *Таран Ю.А., Пилипенко В.П.* Фазовые и химические равновесия геотермальных газов. Расчеты для Северо-Мутновской гидротермальной системы Камчатки // Там же. 1983. № 5. С. 25–38.
60. *Таран Ю.А.* Пример оценки температур гидротермальных систем по изотопному равновесию в системе CO_2 – H_2O // Тез. X Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1984. С. 191.
61. *Таран Ю.А., Пилипенко В.П.* Гидротермальные растворы и газы первых продуктивных скважин Мутновского парогидротермального месторождения // Геохимия. 1984. № 7. С. 25–38.
62. *Таран Ю.А., Рожков А.М., Пилипенко В.П.* Геохимия гидротермальных растворов и газов Мутновского месторождения парогидротерм // Геотермические и геохимические исследования высокотемпературных гидротерм. М.: Наука, 1986. С. 140–181.
63. *Таран Ю.А., Есиков А.Д., Чешко А.Л.* Дейтерий и кислород-18 в водах Мутновского геотермального района // Геохимия. 1986. № 4. С. 458–468.
64. *Таран Ю.А., Рожков А.М., Пилипенко В.П.* Радон как индикатор фазового состояния гидротермального флюида // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 212–215.
65. *Таран Ю.А., Кирсанова Т.П., Вакин Е.А.* и др. Изотопный состав воды fumarольных газов некоторых вулканов Камчатки // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 9. С. 124–127.
66. *Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Дубик Ю.М.* Изотопный состав и происхождение воды в андезитовых магмах // Тез. XI Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1986. С. 333–334.
67. *Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Главатских С.Ф.* Условия гидротермального преобразования пород Мутновской геотермальной системы по изотопным данным // Геохимия. 1987. № 11. С. 1569–1579.
68. *Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960. 256 с.
69. *Тейлор Х.П.* Изотопы кислорода и водорода в гидротермальных рудных месторождениях // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 200–234.
70. *Токарев А.Н., Шербаков А.В.* Радиогидрогеология. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.
71. *Трухин Ю.П., Петрова В.В.* Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976. 178 с.
72. *Трухин Ю.П., Шувалов Р.А.* Современный гидротермальный процесс

- в областях эволюции вулканизма. М.: Наука, 1979. 135 с.
73. Уайт Д.Е. Термальные воды вулканического происхождения // Геохимия поствулканических процессов. М.: Мир, 1965. С. 78–100.
 74. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 278 с.
 75. Шваров Ю.В. Алгоритм расчета равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. 1977. Т. 229. С. 1224–1226.
 76. 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. 111–114.
 77. Шуколюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М.: Атомиздат, 1977. 336 с.
 78. Эллис А.Д. Исследованные гидротермальные системы // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 497–534.
 79. Allard P. The origin of hydrogen, carbon, sulfur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations; evidence from isotope geochemistry // Forecasting of volcanic events. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 337–386.
 80. Allen E.T., Day A.L. Hot springs of the Yellowstone National park. Wash. (D.C.): Carnegie Inst., 1935. Vol. 466. 525 p.
 81. Arculus R.J., Delano J.W. Intrinsic oxygen fugacity measurements techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblages // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45. P. 899–913.
 82. Armansson H., Gíslason G., Hauks-son T. Magmatic gases in well fluids aid the mapping of the flow pattern in geothermal system // Ibid. 1982. Vol. 46. P. 167–177.
 83. Arnason B. The hydrogen and water isotope thermometer applied to geothermal areas in Iceland // Geothermics. 1977. Vol. 5. P. 75–80.
 84. Arnorsson S., Grönvold K., Sigurdsson S. Aquifer chemistry of four high-temperature geothermal systems in Iceland // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42. P. 523–536.
 85. Arnorsson S., Sigurdsson S., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland. I // Ibid. 1982. Vol. 46. P. 1513–1532.
 86. Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water composition // Ibid. 1983. Vol. 47. P. 547–566.
 87. Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H. The chemistry of thermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations // Ibid. P. 567–577.
 88. Arnorsson S., Gunnlaugsson E. New gas geothermometers for geothermal exploration. Calibration and application // Ibid. 1985. Vol. 49. P. 1307–1325.
 89. Barry B.J., McGabe W.J., Manning M.R. Radioisotope tracing of water movement at Wairakei // Proc. N.Z. Geotherm. Workshop. Univ. Auckland. 1979. P. 102–103.
 90. Bird D.K., Helgeson H.S. Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geological systems. I // Amer. J. Sci. 1980. Vol. 281. P. 576–614.
 91. Bird D.K., Norton D.L. Theoretical prediction of phase relations among aqueous solutions and minerals. Solton Sea geothermal system // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45. P. 1479–1493.
 92. Blattner P. Oxygen isotopic composition of fissure-grown quartz, adularia and calcite from Broadlands geothermal field // Amer. J. Sci. 1975. Vol. 275. P. 785–800.
 93. Blattner P. Isotopic shift data and natural evolution of geothermal systems // Chem. Geol. 1985. Vol. 49. P. 187–203.
 94. Bottinga J. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in system calcite-carbon dioxide – graphite-methan-hydrogen-water vapor // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. Vol. 33. P. 49–64.
 95. Brown P.R.L. Hydrothermal solution in active geothermal fields // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 1978. Vol. 6. P. 229–250.
 96. Cathles L.M. An analysis of cooling of intrusives by ground-water con-

- vection which includes boiling // *Econ. Geol.* 1977. Vol. 73. P. 804–826.
97. *Chen C.H.* Geology and geothermal power potential of Tatun volcanic region // *Geothermics. Spec. iss.* 1970. Vol. 2. P. 1134–1143.
 98. *Clayton R.N., Muffler L.J.P., White D.E.* Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch N1 well, Salton Sea geothermal field, California // *Amer. J. Sci.* 1968. Vol. 266. P. 968–979.
 99. *Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1953. Vol. 3. P. 53–92.
 100. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters // *Science.* 1961. Vol. 133. P. 1702–1703.
 101. *Craig H.* The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas // *Nuclear geology on geothermal areas.* Spoleto, 1963. P. 17–53.
 102. *Craig H., Lupton J.E.F.* Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1976. Vol. 31. P. 369–385.
 103. *D'Amore F., Truesdell A.H.* Models for steam chemistry at Larderello and The Geysers // *Proc. V Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford,* 1979. P. 283–297.
 104. *D'Amore F., Sabroux J.C., Zetwoog F.* Determination of characteristics of steam reservoir by radon-222 measurement in geothermal fields // *Pure and Appl. Geophys.* 1979. Vol. 117. P. 254–261.
 105. *D'Amore F., Truesdell A.H.* Gas geothermometry for drillhole fluids from vapor dominated and hot water geothermal fields // *Proc. VI Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford,* 1980. P. 351–360.
 106. *D'Amore F., Panichi C.* Evaluation of deep temperatures by a new gas geothermometer // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. Vol. 44. P. 549–556.
 107. *D'Amore F., Celati R.* Methodology for calculation steam quality in geothermal reservoirs // *Geothermics.* 1983. Vol. 12. P. 129–140.
 108. *D'Amore F., Gianelli G.* Mineral assemblages and oxygen and sulfur fugacities in natural water-rock interaction processes // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48. P. 847–857.
 109. *D'Amore F., Pruess K.* Correlations between vapor saturation, fluid composition and well decline in Larderello // *Proc. X Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford,* 1985. P. 113–122.
 110. *Des Marais D.J., Donchin J., Nehring N., Truesdell A.H.* Molecular carbon evidence isotopic for the origin of geothermal hydrocarbons // *Nature.* 1981. Vol. 292. P. 826–828.
 111. *Elder J.W.* Geothermal systems. N.Y.: Acad. press, 1976. 632 p.
 112. *Elders W.A., Hoagland J.R., Olson E.R.* Hydrothermal mineralogy and isotopic geothermometry in Cerro-Prieto geothermal field. III. Practical applications // *Geotherm. Resour. Coun. Trans.* 1979. Vol. 2. P. 177–179.
 113. *Ellis A.J., Golding R.M.* The solubility of carbon dioxide above 100 °C in water and sodium chloride solutions // *Amer. J. Sci.* 1963. Vol. 261. P. 47–60.
 114. *Ellis A.J., Mahon W.A.J.* Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. I // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1964. Vol. 28. P. 1323–1357.
 115. *Ellis A.J., Mahon W.A.J.* Natural hydrothermal systems and experiments on hot-water/rock interactions. 2 // *Ibid.* Vol. 31. P. 519–538.
 116. *Ellis A.J., Mahon W.A.J.* Chemistry and geothermal systems. N.Y.: Acad. press, 1977. 392 p.
 117. *Ferrara G.C., Ferrara G., Gonfiantini R.* Carbon isotopic composition of carbon dioxide and methane from steam jets of Tuscani (Italy) // *Nuclear geology on geothermal areas.* Spoleto, 1963. P. 277–284.
 118. *Fournier R.O.* Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering // *Geothermal systems: Principles and case histories.* L.: Willey, 1981. P. 109–143.
 119. *Fudaly R.F.* Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1965. Vol. 29. P. 63–68.
 120. *Fuji Y., Aceno T.* Chemical prospecting of steam and water in Matsukawa geothermal area // *Geothermics. Spec. iss.* 1970. Vol. 2. P. 1416–1421.
 121. *Gerlach T.M.* Chemical characteristics of the volcanic gases from Nyiragongo lava lake and generation of CH₄-rich

- fluid inclusions in alkaline rocks // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1980. Vol. 8. P. 177–189.
122. *Giggenbach W.F., Ellis A.J.* Hydrogen sulphide ionisation and sulphur hydrolysis in high temperatures solutions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1971. Vol. 35. P. 247–260.
 123. *Giggenbach W.F.* A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples // *Bull. Volcanol.* 1975. Vol. 39. P. 132–145.
 124. *Giggenbach W.F.* The isotopic composition of sulphur in sedimentary rocks bordering the Taupo volcanic zone // *Geochemistry*, 1977. P. 57–64.
 125. *Giggenbach W.F.* Isotopic composition of waters from El Tatio geothermal field, Northern Chile // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1978. Vol. 42. P. 979–988.
 126. *Giggenbach W.F.* Geothermal gas equilibria // *Ibid.* 1980. Vol. 44. P. 2021–2032.
 127. *Giggenbach W.F.* Geothermal mineral equilibria // *Ibid.* 1971. Vol. 45. P. 393–410.
 128. *Giggenbach W.F., Stewart M.R.* Processes controlling the isotope composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas // *Geothermics*. 1982. Vol. 11. P. 71–80.
 129. *Giggenbach W.F.* Carbon-13 exchange between CO_2 and CH_4 under geothermal conditions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46. P. 159–165.
 130. *Giggenbach W.F.* Mass transfer in hydrothermal alteration systems – conceptual approach // *Ibid.* 1984. Vol. 48. P. 2693–2711.
 131. *Gilardi J., Horn R.N.* Experimental determination of tracer dispersivities in fractures // *Proc. X Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford*, 1985. P. 259–264.
 132. *Glover R.B.* Interpretation of gas composition from Wairakei field over 10 years // *Geothermics. Spec. iss.* 1970. Vol. 2. P. 1355–1366.
 133. *Goguel R.* The rare alkalines in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands geothermal fields, New Zealand // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. Vol. 47. P. 429–437.
 134. *Grindly G.W., Brown P.R.L.* Structural and hydrological factors controlling the permeabilities of some hot-water fields // *Proc. II UN Symp. Develop., Use Geotherm. Resour. San-Francisco*, 1975. Vol. 1. P. 377–386.
 135. *Haas J.L.* The effect of salinity on maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure // *Econ. Geol.* 1971. Vol. 66. P. 940–946.
 136. *Hardee H.C.* Permeable convection above magma bodies // *Tectonophysics*. 1982. Vol. 84. P. 179–195.
 137. *Helgeson H.C.* Thermodynamics of the hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* 1969. Vol. 269. P. 729–804.
 138. *Helgeson H.C.* Geological and thermodynamics characteristics of the Salton Sea geothermal system // *Ibid.* 1968. Vol. 266. P. 129–166.
 139. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamical properties of rock-forming minerals // *Ibid.* 1978. Vol. 278, pt A. P. 1–229.
 140. *Henley R.W., Ellis A.J.* Geothermal systems ancient and modern: A geochem. rev. // *Earth Sci. Rev.* 1983. Vol. 50. P. 1–50.
 141. *Hulston J.R., McCabe W.J.* Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. 2. Carbon isotope results // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1962. Vol. 26. P. 399–410.
 142. *Hulston J.R.* Environmental isotope investigation of New Zealand geothermal systems: A review // *Geothermics*. 1983. Vol. 12. P. 223–232.
 143. *Inglesias J.L., Ariano V., Garfias A.* The natural thermodynamic state of the fluids in the Los Azufres geothermal reservoir // *Proc. X Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford*, 1985. P. 241–246.
 144. *Iovenitti J.L., D'Oiler W.L.* Preliminary results of drilling and testing in the Puna geothermal system, Hawaii // *Ibid.* P. 65–72.
 145. *James R.* Wairakei and Larderello; geothermal power systems compared // *N.Z.J.Sci.* 1968. Vol. 11. P. 706–719.
 146. *James R.* Drawdown tests differentiate between crack and porous bed permeabilities // *Proc. II UN Symp. Develop. Use Geotherm. Resour. San-Francisco*, 1975. Vol. 2. P. 1693–1696.
 147. *Jones M.E.* Ammonia equilibria between vapor and liquid water at ele-

- vated temperatures // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67. P. 1113–1115.
148. *Jordan O.T.* Implication of solution mineral equilibria on the exploitation of the S. Negros geothermal field, Philippines // *UN Univ. Geotherm. Tr. Progr. Iceland, 1982. Rep. 7.* P. 1–67.
 149. *Kishima N., Sakai H.* A simple gas analytical technique for the Dickson type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of *MH, NNO* and *QFM* oxygen buffers // *Geochem. J.* 1984. Vol. 18. P. 19–29.
 150. *Klyen L.* A vessel for collecting subsurface water samples from geothermal drillholes // *Geothermics.* 1974. Vol. 3. P. 100–109.
 151. *Kusakabe M.* Sulphur isotopic variations in nature, 19. Oxygen and sulphur isotope study of Wairakei geothermal well discharges // *N.Z.J.Sci.* 1974. Vol. 17. P. 183–191.
 152. *Lister C.R.B.* Qualitative theory on the deep end of geothermal system // *Proc. II UN Symp. Develop., Use Geotherm. Recour. San-Francisco, 1975.* P. 459–463.
 153. *Lyon G.L., Hulston J.R.* Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal areas // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48. P. 1161–1172.
 154. *Mahon W.A.J.* Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems // *Geothermics. Spec. iss.* 1970. Vol. 2. P. 1310–1322.
 155. *Mahon W.A.J., McDowell G.D.* Magmatic-volcanic steam, its role in geothermal areas // *Geochemistry.* 1977. P. 11–18.
 156. *Mahon W.A.J., McDowell C.D., Finlayson J.B.* Carbon dioxide; its role in geothermal systems // *N.Z.J. Sci.* 1980. Vol. 23. P. 133–148.
 157. *Majoube M.* Fractionnement en oxygen-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur // *J. chim. phys.* 1971. Vol. 68. P. 1423–1436.
 158. *Matsuo S.* Occurrence and chemicals from of volatiles in the mantle // *Proc. XXVII Intern. Geol. Congr. 1984.* Vol. 11. P. 253–257.
 159. *Matsuo S., Kusakabe M., Niwano M.* et al. Origin of thermal waters from Hakone geothermal system, Japan // *Geochem. J.* 1985. Vol. 19. P. 27–44.
 160. *Muna Z.W.* Chemistry of well discharges in the Olkaria geothermal field, Kenya // *UN Univ. Geotherm. Trade Progr. Iceland, 1982. Rep. 8.* P. 1–38.
 161. *Nehring N., Truesdell A.H.* Collection of chemical, isotope and gas samples from geothermal wells // *Proc. II. Workshop Sampling Geotherm. Effluents. Las Vegas, 1977.* P. 130–140.
 162. *Nehring N., D'Amore F.* Gas chemistry and geothermometry of Cerro-Prieto geothermal field // *Geothermics.* 1984. Vol. 13. P. 75–89.
 163. *Nieva D., Fausto J., Gonzales J., Garibaldi F.* Afluencia de vapor a la sonda de alimentacion de posos de Cerro-Prieto I // *Proc. IV Symp. of Cerro-Prieto Geotherm. Field. Baja (Cal.), 1982.* P. 145–151.
 164. *Nieva D., Gonzales J., Garfias A.* Evidence of two extreme flow regimes in the production zone of different wells from Los Azufres // *Proc. X Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford, 1985.* P. 233–240.
 165. *Nuti S., Noto P., Ferrara G.C.* The system $H_2O-CO_2-CH_4-H_2$ at Trivale, Italy; tentative interpretation // *Geothermics.* 1980. Vol. 9. P. 287–295.
 166. *Ohomoto H., Lasaga A.S.* Kinetics of reaction between aqueous sulphates and sulphidea in geothermal systems // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46. P. 1727–1745.
 167. *Panichi C., Ferrara G.C., Gonfiantini R.* Isotope geothermometry in the Larderello (Italy) geothermal field // *Geothermics.* 1977. Vol. 5. P. 81–88.
 168. *Polyak B.G., Tolstikhin I.N.* Isotopic composition of the Earth's helium and problem of the motive forces of tectogenesis // *Chem. Geol.* 1985. Vol. 52. P. 9–33.
 169. *Potter R.F., Clynn M.A.* The solubility of the noble gases He, Ne, Ar, Kr, Xe in water up to critical point // *J. Solut. Chem.* 1978. Vol. 7. P. 837–844.
 170. *Pruess K., Narashimhan T.N.* On fluid reservoirs and production of super-heated steam from vapor-dominated geothermal reservoirs // *J. Geophys. Res.* 1982. Vol. 87. P. 9329–9339.
 171. *Ragnarsdottir R.V., Walther J.V., Arnarsson S.* Description and interpretation of the composition of fluid and alteration mineralogy in the geothermal system at Svartsengi, Iceland // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. Vol. 48. P. 1535–1553.

172. *Rafter T.A., Wilson S.H., Shilton B.W.* Sulphur isotopic variations in New Zealand geothermal bore waters // *N.Z.J.Sci.* 1959. Vol. 1. P. 103–126.
173. *Reed M.J., Campbell G.E.* Environmental impact of development in Geysers geothermal field, USA // *Proc. II UN Symp. Develop., Use Geotherm. Resour.* San-Francisco, 1975. Vol. 2. P. 1399–1410.
174. *Reed M.J.* Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving mineral, gases and an aqueous phase // *Geochim. et cosmochim. acta*, 1982. Vol. 46. P. 513–528.
175. Research in the Geysers, Clear Lake, geothermal area, North. Californy. Wash. (D.C.), 1981. 259 p.
176. *Robinson B.W.* Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1973. Vol. 18. P. 443–450.
177. *Sabroux J.C.* Equilibre thermodynamique et phase gaseuse volcanique // *Haute temperatures et sciences de la Terre.* Toulouse: CNRS, 1979. P. 37–46.
178. *Sakai H., Casadevall T., Moore J.* Chemistry and isotope ratios of sulphur in basalts and volcanic gases at Kilauea volcano, Hawaii // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. Vol. 46. P. 729–738.
179. *Sakai H.* Sulphur isotope exchange rate between sulphate and silphide and its application // *Geothermics.* 1983. Vol. 12. P. 111–118.
180. *Sano Y., Urabe A., Wakita H.* et al. Chemical and isotopic composition of gases in geothermal fluids in Iceland // *Geochem. J.* 1985. Vol. 19. P. 135–148.
181. *Sato M., Right T.L.* Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases // *Science.* 1966. Vol. 153. P. 1103–1105.
182. *Semprini L., Kruger P., D'Amore F.* Interpretation of radon concentration in the Serazzano zone of the Larderello geothermal field // *Proc. VIII Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford*, 1982. P. 315–321.
183. *Sestini G.* Superheating of geothermal steam // *Geothermics.* Spec. iss. 1970. Vol. 2. P. 622–648.
184. *Sigvaldsson G.E.* Fluids in volcanic and geothermal systems // *Chemistry of solutions at high temperatures and pressures: Proc. Nobel Symp.* L.: Pergamon press, 1979. P. 179–195.
185. *Sigvaldsson G.E., Cuellar G.* Geochemistry of the Ahuachapan thermal area, El Salvador, Central America // *Geothermics.* Spec. iss. 1970. Vol. 2. P. 1392–1398.
186. *Stefansson V.* The Krafla geothermal field, northern Iceland // *Geothermal systems: Principles and case hystory.* N.Y.: Wiley, 1981. P. 273–294.
187. *Stafansson V.* The Nesjavellir high temperature geothermal field in Iceland // *Proc. X Workshop Geotherm. Reserv. Eng. Stanford*, 1985. P. 23–30.
188. *Stewart M.K.* Stable isotope fractionation due to evaporation and isotope exchange of falling water drops // *J. Geophys. Res.* 1975. Vol. 80. P. 1133–1146.
189. *Takenouchi S., Kennedy G.S.* The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* 1964. Vol. 262. P. 1055–1074.
190. *Thomas D.M.* A summary of the chemical characteristics of the HGP-well; Puna, Hawaii // *Proc. VIII Workshop Geotherm.. Reserv. Eng. Stanford*, 1982. P. 309–314.
191. *Truesdell A.H., Singers W.* Computer calculation of down-hole chemistry in geothermal areas // *N.Z. DZIR rep.* CD 2136. 1971. P. 1–145.
192. *Truesdell A.H., White D.E.* Production of superheated steam from vapor-dominated reservoirs // *Geothermics.* 1973. Vol. 2. P. 154–173.
193. *Truesdell A.H., Fournier R.O.* Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling springs waters of mixed origin // *Proc. II UN Symp. Develop., Use Geotherm. Resour.* San-Francisco, 1975. Vol. 1. P. 838–844.
194. *Truesdell A.H., Nathenson M., Rye R.O.* The effect of subsurface boiling and dilution of isotopic composition of Yellowstone thermal waters // *J. Geophys. Res.* 1977. Vol. 82. P. 3694–3703.
195. *Truesdell A.H., Nehring N.* Gases and water isotopes in a geochemical section across the Larderello, Italy, geothermal field // *Pure and Appl. Geophys.* 1978. Vol. 117. P. 276–289.
196. *Truesdell A.H., Hulston J.R.* Iso-

- topic evidence on environments of geothermal systems // Handbook of environmental isotope geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 179-226.
197. *Truesdell A.H., Nathenson M.* Downhole measurements an fluid chemistry of a Castle Rock steam well // *Geothermics*. 1981. Vol. 10. P. 103-114.
198. *Vilgino J.A., Harmon R.S., Borthwick J.* et al. Stable isotope evidence for a magmatic component in fumarole condensates from Augustine volcano, Cook Inlet, Alaska, USA // *Chem. Geol.* 1985. Vol. 49. P. 141-157.
199. *Walshe J.L.* A chlorite solide solution model and physico-chemical condition of hydrothermal ore deposits // *Extend Abstr. IV Intern. Symp. Water-rock Interaction*. 1983. P. 580-581.
200. *Weissberg B.J., Wilson P.T.* Montmorillonites and Na/K: geothermometer // *Geochemistry*. 1977. P. 31-34.
201. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* Low pressure solubilities of gases in liquid water // *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77. P. 219-262.
202. *Yoshida Y.* Origine of gases and chemical equilibria among them in steam from Matsukawa geothermal area, Northest Japan // *Geochem. J.* 1984. Vol. 18. P. 195-202.
203. *Thompson G.* Basalt-seawater interaction. // *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers*. N.Y.: Plenum press. 1983. P. 225-278.
204. *Javoy M., Pineau F., Iiyama I.* Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO₂ and carbon dissolved in tholeiitic magma // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 1978. Vol. 67. P. 35-39.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Геотермальные системы	6
Терминология	6
Геофизические и гидродинамические характеристики геотермальных систем	7
Геотермальные системы с преобладанием воды или пара	11
О природе химических компонентов геотермальных флюидов	15
Глава 2. Физические и термодинамические свойства фаз в геотермальном резервуаре	19
Равновесие вода—пар	19
Растворимость газов в воде	22
Процессы испарения и дегазации	30
Модели дегазации в недрах геотермальных систем	34
Глава 3. Химические равновесия геотермальных газов	42
Равновесия газов в двухфазной пароводяной среде	44
"Метановое" и "аммиачное" равновесия	45
Равновесие $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ и буферные системы	49
Глава 4. Взаимодействие флюид—порода и равновесия, контролирующие парциальные давления основных компонентов геотермальных газов	52
Минеральные ассоциации, контролирующие окислительно-восстановительную обстановку	54
Равновесия, контролирующие парциальное давление сероводорода	57
Равновесия, связанные с парциальным давлением углекислого газа	62
Углеводороды, азот, аммиак и благородные газы	67
Глава 5. Методика отбора и анализа геотермального флюида	72
Особенности отбора проб флюида из устьевой части скважины	74
Гидрохимический и газовый анализы	78
Обработка и представление результатов общего анализа	82
Глава 6. Химический и газовый состав флюидов высокотемпературных геотермальных месторождений мира. Газовые геотермометры	92
Краткие сведения о некоторых геотермальных месторождениях	93
Сравнение наблюдаемых и расчетных температурных зависимостей для парциальных давлений	108
Радон как индикатор фазового состояния геотермального флюида	126
Газовые геотермометры	130
О практическом применении газовых геотермометров	132
Оценка паросодержания флюида в продуктивном резервуаре	136
Глава 7. Изотопные равновесия геотермальных газов	138
Стандарты и равновесия изотопного обмена	139
Зависимость изотопных факторов фракционирования от температуры	140
Изотопная гидрология геотермальных систем	140
Равновесия водород—вода и водород—метан	149
Изотопный обмен кислорода в системе $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	151
Равновесие сероводород—сульфат	152
Изотопный обмен углерода в системе $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$	155
Заключение	158
Литература	160

2р. 20 к.

4932