



Серия «Науки о Земле»
2012. Т. 5, № 1. С. 64–82

Онлайн-доступ к журналу:
<http://isu.ru/izvestia>

ИЗВЕСТИЯ
*Иркутского
государственного
университета*

УДК 550.42 : 550.43 : 550.46

Физико-химическое моделирование потока гидротермального флюида в зонах гидротермально-магматической системы¹

М. В. Артименко (greta@igc.irk.ru)

К. В. Чудненко (chud@igc.irk.ru)

Г. П. Королева (korol@igc.irk.ru)

Аннотация. На основе петрографических и геохимических данных по Паужетской гидротермально-магматической системе (Южная Камчатка, Россия) с помощью программного комплекса Селектор-С, основанного на минимизации термодинамических потенциалов, смоделирован поток гидротермального флюида, который поднимается из резервуара глубинных хлоридно-натриевых гидротерм к земной поверхности. Произведен расчет форм нахождения летучих компонентов в гидротермальном растворе и их количественное содержание в зависимости от температуры и давления основных зон гидротермально-магматической системы. Исследовано влияние атмосферного воздуха на концентрацию летучих компонентов гидротермального раствора в верхнем водоносном горизонте и при излияе гидротерм на земную поверхность.

Ключевые слова: гидротермально-магматическая система, физико-химическое моделирование, формы нахождения летучих компонентов в гидротермальном растворе.

Введение

Длительноживущий центр эндогенной активности представляет собой крупную геологическую структуру, состоящую из современных вулканов и гидротермально-магматических систем в пределах более древних структур тектоно-магматической активности [5]. Кошелевско-Паужетский длительноживущий вулканогенно-рудный центр находится в южной части п-ва Камчатка. Его составными частями являются вулкан Камбальный и Паужетская гидротермально-магматическая система, в северной части которой располагается Паужетское месторождение парогидротерм. Рассматриваемая система является высокотемпературной и находится на регрессивном этапе развития [12]. В геодинамической обстановке островной дуги происходит постоянная подпитка гидротермальной системы летучими компонентами из корового магматического очага [4], а тепловой поток постоянен и относительно равномерен. Гидротермальный флюид на своем пути к по-

¹ Авторы благодарны докторам геолого-минералогических наук А. Я. Медведеву и М. А. Горновой за ценные критические замечания, которые способствовали улучшению подачи материала в предлагаемой статье.

верхности взаимодействует с вмещающими породами, смешивается с более холодными подземными водами, вскипает на определенной глубине и конденсируется. Кроме того, качественный и количественный состав компонентов гидротермального флюида зависит от температуры, давления, окислительно-восстановительного потенциала и кислотности системы [20].

Физико-химическое моделирование является важным инструментом в изучении процессов распределения химических элементов между различными фазами системы – водной, газовой, твердой. Термодинамические модели способны оказать несомненную помощь в понимании механизмов процессов, происходящих в гидротермально-магматической системе. В статье средствами физико-химического моделирования исследован состав гидротермального раствора Паужетской гидротермально-магматической системы и зависимость количественного содержания летучих компонентов этого раствора от основных контролирующих факторов – температуры и давления.

Геологическая обстановка

Паужетское месторождение парогидротерм расположено у северо-западного подножия антиклинальной структуры вулканического хребта Камбальный. Породы, вмещающие месторождение, относятся к вулканогенно-осадочным [3].

Аллювий имеет мощность от 0 до 100 м на разных участках месторождения. Чехол плотных алевропелитовых и алевросаммитовых туфов мощностью от 0 до 100 м служит водоупором как для холодных метеорных, так и для высокотемпературных вод [3] (рис. 1). На самой поверхности земли и на глубину не более метра развивается каолинизация. Основным минералом глиен является каолинит. В красных глинах он сопровождается гидрогематитом, а в голубых и серых – пиритом [10].

Алевропелитовый чехол перекрывает толщу псефитовых туфов. Исходный псефитовый туф дацита состоит из обломков лавы, сцементированных светлой массой. Основными минералами являются плагиоклаз и пироксен. Кварц, роговая обманка и магнетит наблюдаются в незначительном количестве. Псефитовые туфы дацитов наиболее обводнены вследствие наличия верхнего (алевропелитовый чехол) и нижнего (спекшиеся туфы дацитов) водоупоров. Это приводит к интенсивным гидротермально-метасоматическим изменениям исходной породы, наиболее характерные из которых – цеолитизация и фельдшпатизация. Образуется до 60–70 % вторичных минералов. В кернах многочисленных скважин наблюдаются следующие ассоциации вторичных минералов: ломонит+адуляр; ломонит+адуляр+альбит; ломонит+альбит в качестве основных и кальцит, кварц, монтмориллонит, хлорит, сфен, апатит, эпидот, пренит – в качестве типичных. С глубиной содержание ломонита увеличивается и может достигать 50–60 %, а адуляр, напротив, уменьшается в количестве и замещается на альбит. Содержание кварца варьируется в широких пределах [10].

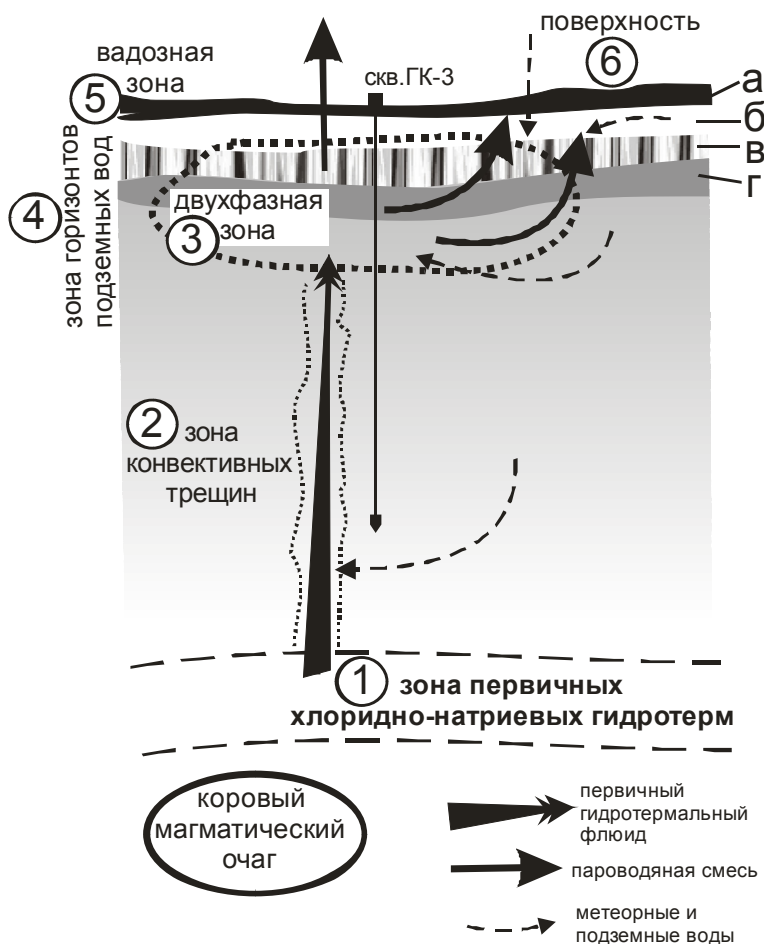


Рис. 1. Концептуальная модель гидротермально-магматической системы Паужетского месторождения парогидротерм. Буквенные обозначения: а – алевропелитовый чехол; б – псефитовые туфы дацитов; в – спекшиеся туфы; г – вулканомиктовые песчаники

Подзону окварцевания и адуляризации, где псефитовые туфы дацитов превращаются в плотную яшмоподобную породу серого цвета с кавернами и пустотами выщелачивания, впервые описала С. И. Набоко с соавторами [10]. Минеральная ассоциация здесь представлена кварц-адуляром. К более глубоким горизонтам Паужетского месторождения тяготеют вайрацит-пренит-эпидот-кварц-адуляровые и эпидот-кварц-адуляровые метасоматиты. Считается, что вышеперечисленные минеральные ассоциации образуются в зоне кипения гидротерм [13]. Глубокие горизонты месторождения подвергаются пропилитизации. По андезитобазальтам преимущественно развивается следующий парагенезис минералов: кальцит, хлорит, пирит, серицит, альбит, сфен, реже кварц, цеолиты, ангидрит, эпидот, адуляр и монтмориллонит [10].

Гидротермы Паужетского месторождения относятся к хлоридно-натриевому типу вод с рН от 7,6 до 8,2 и минерализацией 2,5–3,5 г/л. Температура гидротермального раствора на устье скважин варьирует от 92 до 98 °С [24]. Максимальная измеренная температура напорной воды в скважинах составляет 228,4 °С [2]. Для гидротерм характерны повышенные концентрации кремниевой кислоты и бора. По газовому составу они относятся к азотно-углекислому типу.

На Паужетке имеются два водоносных горизонта, разделенных водонепроницаемыми породами (спекшимися туфами дацита) толщиной от 70 до 190 м (см. рис. 1). Нижний водоносный горизонт мощностью приблизительно 150 м расположен в вулканомиктовых туфопесчаниках на глубине ниже 650 м от поверхности. Верхний водоносный горизонт подразделяется на два уровня: первый мощностью 70–140 м сложен туфобрекчиями андезитов и базальтов, а второй мощностью 180–240 м состоит из псефитовых туфов дацитов и расположен на глубине от 100 до 340 м от поверхности. Толща пород в области разгрузки гидротерм разбита системой трещин [3].

Численная модель Паужетской гидротермально-магматической системы

Моделирование осуществлялось с помощью программного комплекса Селектор-С на основе минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы [17]. В программе химическое равновесие при оценке стабильности фаз рассчитывается с помощью метода внутренних точек [25]. Пересчет стандартных термодинамических свойств зависимых компонентов для повышенных температур и давлений в случае водного раствора производится с использованием модифицированного уравнения НКФ (Helgeson – Kirkham – Flowers) [21]. Для минералов приращение параметров определяются исходя из выбранного уравнения теплоемкости и изменения молярных объемов компонентов в области высоких значений T – P . Зависимость термодинамических характеристик газов от давления вычислялись по модифицированному Б. И. Ли и М. Г. Кеслером [26] уравнению состояния Бенедикта – Вебба – Рубина. В области высоких давлений отклонение от идеальности смеси реальных газов рассчитывается по уравнениям Ван-дер-Ваальса в модификации Д. Бертоле [35] и Г. Бридвильда и Дж. Праусница [19]. Коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов рассчитывались по двухпараметрическому [19] и трёхпараметрическому уравнениям состояния Ли – Кеслера [26]. Модуль «Многорезервуарная динамика» программного комплекса Селектор-С дает возможность моделировать поток гидротермального раствора по зонам гидротермально-магматической системы, а также его смешение с более холодными подземными водами.

Концептуальная модель

Как показано на схеме (см. рис. 1) гидротермально-магматическая система условно может быть разделена на 6 зон [28]. Самая нижняя зона представляет собой первичные хлоридно-натриевые гидротермы вблизи магматического очага. Температура тепловых полей корового магматического очага вулкана Камбальный была принята по аналогии с расчетными температурами от 700 до 500 °С тепловых полей коровых магматических очагов Мутновско-Гореловской группы вулканов [16]. Известно, что Паужетская и Северо-Мутновская высокотемпературные гидротермальные системы [14] расположены в пределах Восточно-Камчатского вулканического пояса и расстояние между ними составляет примерно 150 км. Пояс вулканов трассирует на поверхности Восточно-Камчатский глубинный разлом, активизация которого в среднем плейстоцене повлекла за собой образование коровых магматических очагов и развитие гидротермальной деятельности [9]. Предполагаемая глубина кровли магматического очага в пределах Паужетской гидротермальной системы составляет 2,0–2,5 км от поверхности [13].

Вторая зона – это зона конвективных трещин тектонического происхождения, по которым поток глубинного гидротермального флюида поднимается к поверхности. Так как взаимодействие «вода – порода» может осуществляться только в той части потока, которая примыкает к стенкам трещины, то моделью предусмотрено взаимодействие с вмещающими породами конвективных трещин только 20 % гидротермального флюида, поступающего из глубинного хлоридно-натриевого резервуара. Предполагается, что остальные 80 % гидротермального потока, относящиеся к его центральной части, поступают непосредственно в зону пародоминирующего резервуара. Моделью предусматривается также смешение глубинного гидротермального флюида с более холодными подземными водами.

Третья зона – пародоминирующий резервуар. По мере продвижения гидротермального флюида к поверхности давление падает, что приводит к вскипанию: водяной пар и другие газы, главным образом CO_2 и в меньшей степени H_2S , отделяются от флюида. Поэтому эта зона еще называется двухфазной. По оценкам исследователей пародоминирующий резервуар на Паужетском месторождении парогидротерм локализован на глубинах от 25 до 125 м [13]. В предлагаемой модели в пародоминирующий резервуар поступают три потока: гидротермальный флюид из зоны глубинного хлоридно-натриевого резервуара, гидротермальный флюид из зоны конвективных трещин и подземные воды.

Пароводяная смесь при охлаждении конденсируется и смешивается с более холодными подземными водами. Конденсация может происходить в зоне горизонтов подземных вод (четвертая зона модели) и в вадозной зоне (пятая зона модели). В модели для четвертой зоны мы рассматривали только второй уровень верхнего водоносного горизонта, который находится в псефитовых туфах дацитов. И, наконец, в шестой зоне модели, т. е. на поверхности, происходит разгрузка гидротермального раствора в виде горячих и кипящих источников, парагазовых струй и прогретых участков почвы.

Исходные данные модели

Химический анализ пробы воды, отобранной в августе 2008 г. из продуктивной скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм, которая имеет глубину 1230 м от земной поверхности [8], был проведен в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (аналитик О. В. Шульга) (табл. 1). Минерализация водного раствора составила 2642 мг/л, рН = 8,05. В модели принято допущение, что химический состав гидротермального раствора на глубине 2–2,5 км, на которой предположительно находится резервуар первичных хлоридно-натриевых гидротерм, аналогичен отобранному из скважины ГК-3.

Таблица 1

Химический состав гидротермального раствора из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм и снежника в верховьях ручья Быстрый

Химический элемент	Гидротермальный раствор (моль)		Снежник ручья Быстрый (моль) [13]
	без воздуха	+ 0,1 моль воздуха	
Ar	–	0,032	–
B	2,3e-06	2,3e-06	–
C	0,000775	0,001811	0,000400
Ca	0,00105	0,00105	0,00024
Cl	0,03269	0,03269	0,00014
K	0,0018	0,0018	–
Mg	8,4e-07	8,4e-07	–
N	0,000034	5,394814	–
Na	0,03127	0,03127	0,00048
Ne	–	0,000062	–
S	0,000816	0,000816	0,000495
Si	5,0e-06	5,0e-06	–
H	111,02	111,02	111,02
O	55,52	56,97	55,51

В качестве вмещающих пород в двух зонах – глубинного хлоридно-натриевого резервуара и конвективных трещин – был принят андезитобазальт (табл. 2). В верхнем водоносном горизонте вмещающей породой служит псефитовый туф дацита (см. табл. 2). Химический состав глин вадозной зоны были принят по данным С. И. Набоко с соавторами [10].

Исходя из принятых химических составов вод и пород, в моделируемой системе фигурируют следующие независимые компоненты: Al, Ar, B, Br, C, Ca, Cl, Mn, F, Fe, He, I, K, Mg, N, Na, Ne, P, S, Si, Sr, Ti, H и O. Список исходных веществ, которые могли бы реализоваться при расчете химического равновесия системы, включает 205 компонентов водного раствора, стандартные термодинамические свойства для которых были взяты из баз данных [23; 33; 34], 23 газа [31] и 136 минералов [7; 32; 18; 36; 22].

Таблица 2

Химический состав пород Паужетского месторождения парогидротерм

Компонент	Андезитобазальт вулкана Кошелевский (мас. %) [6]	Псефитовые туфы дацитов из зоны цеолитизации и фельдшпатизации (мас. %) [10]
SiO ₂	55,50	68,00
TiO ₂	0,82	0,29
Al ₂ O ₃	17,91	12,12
Fe ₂ O ₃	2,96	3,78
FeO	4,93	2,12
MnO	0,17	0,10
MgO	3,86	1,36
CaO	7,68	3,84
Na ₂ O	3,41	1,82
K ₂ O	1,87	3,31
P ₂ O ₅	0,23	0,12
S	–	0,25
H ₂ O	0,78	3,39

Температура и давление для рассматриваемых зон гидротермально-магматической системы Паужетского месторождения парогидротерм выбраны следующие: зона глубинного хлоридно-натриевого резервуара $T = 500$ °C [16] и $P = 600$ бар [13]; зона конвективных трещин $T = 350$ °C [11] и $P = 260$ бар; зона пародоминирующего резервуара $T = 200$ °C и $P = 38$ бар [13]; зона горизонтов подземных вод $T = 200$ °C [1, 15] и $P = 16$ бар; вадозная зона $T = 100$ °C и $P = 3$ бар; зона разгрузки на земную поверхность $T = 95$ °C и $P = 1$ бар [24].

Подземная вода моделировалась следующим образом. Химический состав воды снежника в верховьях ручья Быстрый на склоне хребта Камбальный, соответствующий хлоридно-сульфатному натриевому типу, идентичен составу атмосферных осадков, выпадающих на побережье Охотского моря или Тихого океана (см. табл. 1) [13]. В отдельный модельный резервуар было помещено 3 л воды снежника и 100 г породы. В случае подземных вод, поступающих в зону конвективных трещин, был взят химический состав андезитобазальта (табл. 2) и задана температура 100 °C и давление 260 бар. В случае подземных вод, поступающих в верхний водоносный горизонт и в пародоминирующий резервуар, был взят химический состав псефитовых туфов дацитов (табл. 2) и задана температура 100 °C и давление 16 бар.

Модель работает по схеме сообщающихся резервуаров. В первом модельном резервуаре, представляющем зону глубинных хлоридно-натриевых гидротерм (зона № 1 на рис. 1), производится расчет химического равновесия между 100 г андезитобазальта и 1 л гидротермального раствора. После этого из первого модельного резервуара восходящий флюидный поток поднимается по цепочке модельных резервуаров: зона № 2 конвективных трещин, затем двухфазная зона (№ 3), выходя из которой

поток разделяется на 3 части. Первая часть поступает в зону горизонтов подземных вод (№ 4), вторая – в вадозную зону (№ 5), третья – на земную поверхность (зона № 6). Моделью предусмотрено формирование трех дополнительных модельных резервуаров с подземной водой на разных глубинах и в разных вмещающих породах. В целях имитации смешения гидротерм с более холодными подземными водами, определенная часть водного раствора из них поступает в основные модельные резервуары (№ 2–5).

Результаты моделирования

Программный комплекс Селектор-С позволяет рассчитывать следующие характеристики системы: для водного раствора – это pH, Eh, минерализация, формы нахождения вещества в растворе и их количественное содержание; для газовой фазы – это список газов, включающий их количества и фугитивности; для твердых фаз – это минеральные ассоциации и количественное содержание каждого минерала. В табл. 3 приведены pH и минерализация гидротермального раствора, а также минеральные ассоциации для рассматриваемых зон гидротермально-магматической системы Паужетского месторождения парогидротерм. Высокое значение минерализации гидротермального раствора в пародоминирующем резервуаре объясняется тем, что при вскипании водяной пар и смесь газов отделяются от водного раствора. Во втором уровне верхнего водоносного горизонта при варьировании температуры и давления, в пределах залегания псефитовых туфов дацитов, можно получить различные минеральные ассоциации. Два примера такого варьирования приведены в табл. 3. Необходимо заметить, что набор равновесных минералов определяется задачей представить адекватно химический потенциал пород, а не точную копию минералогического состава наблюдаемого комплекса [20].

Таблица 3

Результаты моделирования для Паужетской гидротермально-магматической системы

Зона гидротермальной системы	Температура и давление	Характеристики гидротермального раствора		Минеральная ассоциация
		pH	минерализация (мг/л)	
Вадозная зона	100 °С 3 бар	7,2	535,1	Каолинит-ломонтит-иллит-кварц-клинохлор-ильменит-рутил
Второй уровень верхнего водоносного горизонта	200 °С 16 бар	6,9	2034,9	Ломонтит-амфибол-кварц-монтмориллонит-калишпат-ильменит-пирит-сфен
То же	150 °С 20 бар	6,5	6746,6	Монтмориллонит-кварц-амфибол-калишпат-кальцит-флогопит-ильменит-пирит-апатит

Окончание табл. 3

Зона гидротермальной системы	Температура и давление	Характеристики гидротермального раствора		Минеральная ассоциация
		рН	минерализация (мг/л)	
Пародоминирующий резервуар	200 °С 38 бар	5,5	102 571,8	Калишпат-вайрацит-кварц-ильменит
Конвективные трещины	350 °С 260 бар	6,7	3310,2	Плагиоклаз-амфибол-биотит-кварц-ильменит-сфен-апатит-кальцит
Глубинный хлоридно-натриевый резервуар	500 °С 600 бар	8,4	3263,2	Альбит-анортит-кварц-флогопит-магнетит-клинопироксен-калишпат-сфен-ильменит-апатит

Состав гидротермального раствора в зависимости от зоны гидротермальной системы

Одной из задач работы является оценка поведения форм нахождения летучих компонентов в гидротермальном растворе постоянного химического состава при температурах и давлениях различных зон гидротермально-магматической системы. Важно было также изучить, как влияет на количественное содержание этих компонентов водного раствора наличие атмосферного воздуха. Атмосферный воздух неизбежно присутствует в некоторых зонах гидротермальной системы. Это могут быть трещины тектонического происхождения на относительно небольших глубинах, приповерхностная зона аэрации (вадозная зона), а также разгрузка гидротермального раствора на земную поверхность. Химический состав моделируемого гидротермального раствора был взят из колонки «без воздуха» табл. 1 и пересчитан с учетом дополнительного присутствия 0,1 моль атмосферного воздуха, что представлено в колонке «+0,1 моль воздуха» этой же таблицы.

Состав гидротермального раствора был смоделирован для 3 зон гидротермально-магматической системы. Для первой зоны – глубинного хлоридно-натриевого резервуара при 450 °С и 600 бар, что соответствует глубине 2,5 км, – состав раствора был рассчитан без присутствия атмосферного воздуха. Для второй зоны – верхнего водоносного горизонта Паужетского месторождения парогидротерм при 200 °С и 16 бар – было рассчитано два варианта состава раствора: с 0,1 моль атмосферного воздуха и без него. Так как давление 16 бар литостатическое, а давление гидротермального раствора в рассматриваемой зоне незначительно и им можно пренебречь, то атмосферный воздух способен проникнуть по трещине. Для третьей зоны – разгрузки гидротермы на поверхность при 95 °С и 1 бар –

также было рассчитано два вышеупомянутых варианта состава раствора. Для контроля были взяты стандартные условия 25 °С и 1 бар.

Значение рН гидротермального раствора в верхнем водоносном горизонте понижается на единицу по сравнению с глубинным резервуаром (с 7,96 до 7,01). Присутствие атмосферного воздуха в верхнем водоносном горизонте ведет к незначительному повышению рН до 7,35. При разгрузке гидротермального раствора на поверхность в присутствии воздуха рН вновь поднимается до 8,09. В стандартных условиях рН в присутствии воздуха составляет 8,22, а без него 8,56. Окислительно-восстановительный потенциал системы неуклонно возрастает от глубины к поверхности (от 0,005 В до 0,73 В в стандартных условиях в присутствии воздуха). Минерализация гидротермального раствора на глубине составляет 2079,1 мг/л. В верхнем водоносном горизонте она почти не изменяется (2074,7 мг/л вне зависимости от наличия или отсутствия воздуха). При излиянии гидротермы на поверхность также не происходит никаких ощутимых изменений (2076,4 мг/л). В стандартных условиях минерализация раствора немного выше: 2111,2 мг/л без воздуха и 2121,5 мг/л в присутствии воздуха.

Анализ поведения соединений углерода

Главные анионы гидротермального раствора – это Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- . Их соотношение определяет свойства соответствующей буферной системы. Общепринято, что их источником является магматическая дегазация.

Верхние области островодужных гидротермально-магматических систем характеризуются повышенными содержаниями углекислоты [12], что может объясняться привнесением углерода из субдуцированных морских осадков [27; 30]. Предполагается, что на больших глубинах CO_2 находится в растворенном виде CO_2^0 . При температуре ниже 330 °С растворенный CO_2^0 превращается в бикарбонат HCO_3^- и карбонат CO_3^{2-} . В системе появляется кальцит. А так как кальцит обладает ретроградной растворимостью в растворах с низкой и средней степенью минерализации, то при понижении температуры увеличивается концентрация бикарбонатного иона [20]. Действительно, при 450 °С и 600 бар (модель № 1) была вычислена самая высокая концентрация растворенного CO_2^0 (рис. 2). Фазовый состав системы представлен 99,99995 мас. % водного раствора и 0,00005 мас. % газа. При 200 °С и 16 бар наблюдается резкое падение концентрации растворенного CO_2^0 (модель № 2), которая продолжает падать примерно тем же темпом и при 95 °С и 1 бар (модель № 4) вплоть до стандартной температуры 25 °С (модель № 6) (см. рис. 2). Наличие 0,1 моля атмосферного воздуха в системе усиливает скорость падения концентрации растворенного CO_2^0 на глубине верхнего горизонта подземных вод (модель № 5) и при разгрузке гидротермы на поверхность (модель № 7) (см. рис. 2).

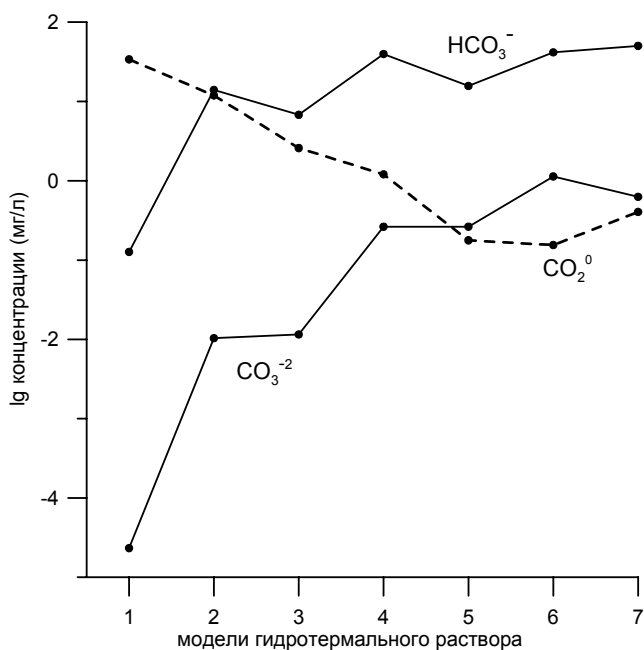


Рис. 2. Поведение растворенного углекислого газа, карбонатного и бикарбонатного ионов в гидротермальном растворе, отобранном из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм. Модели гидротермального раствора:

1 – глубинный хлоридно-натриевый резервуар (450 °С и 600 бар); 2 – второй уровень верхнего водоносного горизонта (200 °С и 16 бар) без воздуха; 3 – то же, в присутствии воздуха; 4 – разгрузка на поверхность (95 °С и 1 бар) без воздуха; 5 – то же, в присутствии воздуха; 6 – стандартные условия (25 °С и 1 бар) без воздуха; 7 – то же, в присутствии воздуха

Рассчитано, что кальцит появляется в системе в количестве 0,00261 мас. % при 200 °С и 16 бар (верхний водоносный горизонт) при отсутствии воздуха. В его присутствии количество кальцита лишь незначительно падает до 0,00234 мас. %. При 95 °С и 1 бар (разгрузка гидротерм на поверхность) содержание кальцита в системе уменьшается в 3 раза и составляет 0,00077 мас. %. Однако присутствие воздуха восстанавливает его количество до 0,00230 мас. %. Понижение температуры до стандартных условий вызывает дальнейшее уменьшение кальцита до 0,00057 мас. %, а в присутствии воздуха он исчезает из системы полностью.

Поведение бикарбонатного иона соответствует принятым представлениям, согласно которым уменьшение содержания кальцита в системе сопровождается повышением его концентрации. На рис. 2 видно, что сначала наблюдается резкое повышение концентрации HCO_3^- в верхнем водоносном горизонте (модель № 2) по сравнению с глубинным хлоридно-натриевым резервуаром (модель № 1). Затем происходит трехкратное уве-

личение его концентрации при температуре и давлении зоны разгрузки гидротерм (модель № 4). В стандартных условиях в отсутствии воздуха содержание бикарбонатного иона остается почти таким же (модель № 6).

В исследуемой системе с помощью модельных расчетов было оценено поведение карбонатного иона. В условиях глубинного хлоридно-натриевого резервуара его концентрация незначительна и составляет 0,00002 мг/л (модель № 1) (см. рис. 2). В верхнем водоносном горизонте содержание карбонатного иона резко увеличивается в 500 раз до 0,01036 мг/л (модель № 2). Дальнейшее увеличение до 0,26334 мг/л происходит при разгрузке на поверхность (модель № 4) и до 1,1349 мг/л – в стандартных условиях (модель № 6). Причем атмосферный воздух существенного влияния на содержание карбонатного иона не оказывает.

Анализ поведения соединений хлора

Считается, что Cl^- гидротермального флюида образуется из магматической эманации HCl [20]. По нашим расчетам, содержание Cl^- остается приблизительно на одном уровне во всех исследуемых моделях гидротермального раствора, кроме глубинного хлоридно-натриевого резервуара (модель № 1 на рис. 3), где его содержание меньше в 2 раза. Концентрация Cl^- никак не зависит от наличия атмосферного воздуха. Растворенные хлорсодержащие соединения NaCl^0 , KCl^0 , CaCl_2^0 и CaCl^+ испытывают резкое понижение в концентрации по ходу подъема гидротермального флюида из глубинного хлоридно-натриевого резервуара в верхний водоносный горизонт. Данная тенденция сохраняется, хотя с меньшим темпом, при разгрузке на поверхность и в стандартных условиях. Концентрация MgCl^+ в глубинном хлоридно-натриевом резервуаре составляет 0,0027 мг/л, испытывает незначительное повышение в верхнем водоносном горизонте, а затем при разгрузке гидротерм на поверхности вновь падает до 0,0009 мг/л.

По расчетам В. Ф. Гиггенбаха [20] с понижением температуры после 800 °С уменьшается доля HCl^0 в гидротермальном флюиде, находящемся в равновесии с полевыми шпатами. Ниже 400 °С присутствие соляной кислоты крайне незначительно. По нашим расчетам, концентрация HCl^0 при 200° и 16 бар уменьшается в ~150 раз по сравнению с условиями 450 °С и 600 бар, где ее количество составляет 0,0099 мг/л. В нашем случае основными контролирующими факторами уменьшения концентрации соляной кислоты являются температура и давление. По мере продвижения гидротермального раствора к поверхности содержание HCl^0 продолжает падать до 0,00000035 мг/л в стандартных условиях при отсутствии воздуха.

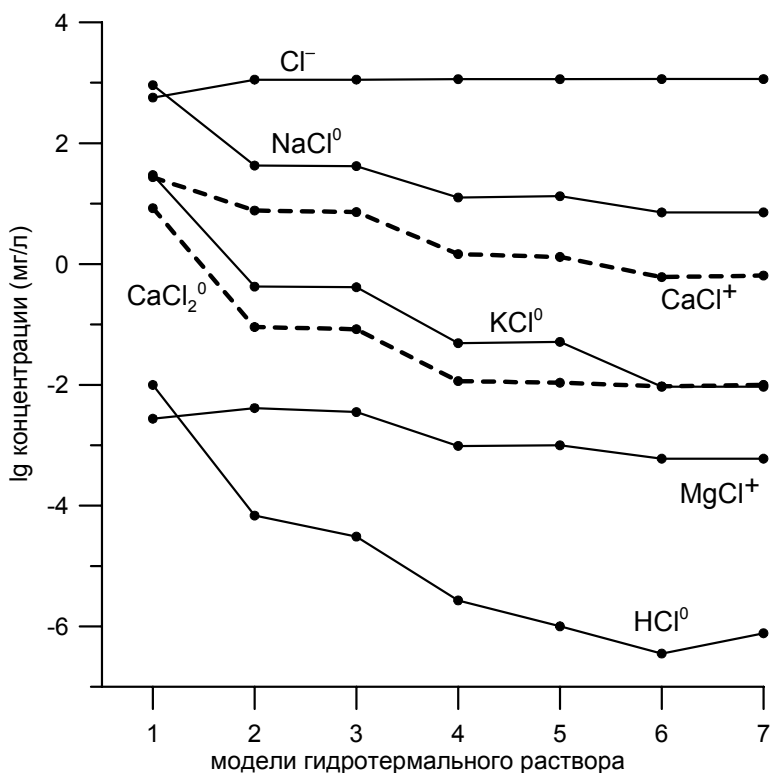


Рис. 3. Поведение хлорид-иона и хлорсодержащих соединений в гидротермальном растворе, отобранном из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм. Список моделей гидротермального раствора приведен в подписи к рис. 2

Анализ поведения соединений серы

Большая часть магматической серы, представленной в форме SO_2 , в гидротермальном флюиде превращается в H_2S , H_2SO_4 , HSO_4^- и SO_4^{2-} по аналогии с реакцией взаимодействия растворенного SO_2^0 и воды, в результате которой образуются сероводород и серная кислота, диссоциирующая на HSO_4^- и SO_4^{2-} [29]. Результаты моделирования гидротермального раствора в отношении соединений серы представлены на рис. 4. При 450 °С и 600 бар растворенного SO_2^0 нет, содержание сульфат-иона составляет 15,76 мг/л. При 200 °С и 16 бар концентрация сульфат-иона увеличивается в 4 раза, причем присутствие воздуха почти не оказывает никакого влияния — его концентрация увеличивается только на 2 %. Темпы увеличения содержания сульфат-иона при 95 °С и 1 бар небольшие и составляют 15 % по сравнению с предыдущими термодинамическими условиями, а влияние атмосферного воздуха еще незначительнее. При стандартных условиях концентрация SO_4^{2-} падает на 5 % по сравнению с концентрацией этого иона при 95 °С и 1 бар.

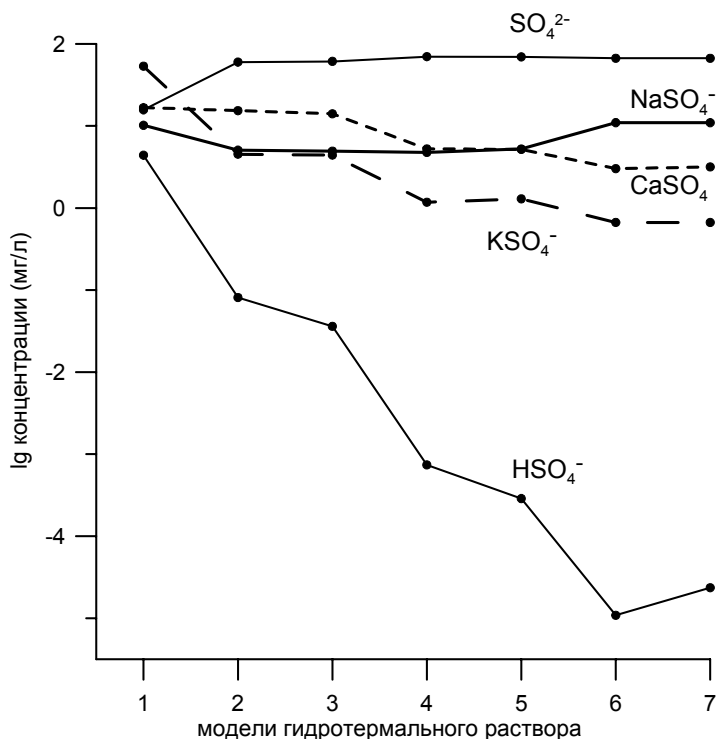


Рис. 4. Поведение сульфатного и гидросульфатного ионов, а также сульфатов в гидротермальном растворе, отобранном из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм. Список моделей гидротермального раствора приведен в подписи к рис. 2

По нашим расчетам при начальном содержании HSO_4^- , равном 4,407 мг/л в условиях 450 °С и 600 бар, происходит резкое уменьшение его содержания при 200 °С и 16 бар (в 54 раза). Эта тенденция сохраняется и при переходе к следующим термодинамическим условиям – 95 °С и 1 бар, и далее – к стандартным условиям (см. рис. 4).

Заключение

Предложенная физико-химическая модель гидротермально-магматической системы акцентирует внимание на потоке гидротермального флюида, который поднимается из глубинного хлоридно-натриевого резервуара по конвективным трещинам тектонического происхождения, пока не достигнет зоны, где происходит его кипение вследствие падения давления. Затем по мере охлаждения происходит конденсация пароводяной смеси в зоне горизонтов подземных вод или в вадозной зоне. Кроме того, модель предусматривает возможность смешения гидротермального флюида с более холодными подземными водами в любой зоне гидротермальной сис-

темы. Достоверность предложенной физико-химической модели Паужетской гидротермально-магматической системы подтверждается, во-первых, совпадением в общем и целом вычисленных минеральных ассоциаций с наблюдаемыми на Паужетке. Во-вторых, достаточно близким соответствием между вычисленными и измеренными значениями рН и минерализации для исследуемого гидротермального раствора. Хотя предложенная модель не претендует на уникальность и не всегда может быть проверена на достоверность, особенно в случае глубинных зон, она, тем не менее, способна выявить основной механизм функционирования гидротермально-магматической системы в геодинамической обстановке островной дуги и проследить связи между глубинными и приповерхностными частями этой системы.

Сделанный нами расчет форм нахождения летучих компонентов в гидротермальном растворе одного и того же химического состава при различных температурах и давлениях, соответствующих определенным зонам гидротермально-магматической системы, предоставляет дополнительную информацию о функционировании этой системы. Температура и давление контролируют не только фазовый состав системы, но и количественный и качественный состав водной фазы. Нами было проанализировано изменение концентраций соединений углерода, хлора и серы в гидротермальном растворе по мере его поднятия из глубины к земной поверхности.

Поведение растворенной углекислоты и бикарбонатного иона в моделируемом гидротермальном растворе, а также осаждение из него кальцита, согласуется с принятыми представлениями. На глубине содержание растворенного углекислого газа максимально, а бикарбонатного и карбонатного ионов минимально. При температуре и давлении верхнего водоносного горизонта Паужетской гидротермально-магматической системы в моделируемой системе появляется фаза осажденного из раствора кальцита. Одновременно с этим содержание растворенного углекислого газа уменьшается в 3 раза, а концентрации бикарбонатного и карбонатного ионов увеличиваются примерно в 110 и 450 раз, соответственно. При температуре и давлении, которые характерны для разгрузки гидротерм на земную поверхность, количество кальцита в системе уменьшается примерно в 3 раза. В то время как концентрации бикарбонатного и карбонатного ионов продолжают увеличиваться. Это согласуется с общепринятыми представлениями [20] и является еще одним свидетельством адекватности предлагаемой модели.

Кроме того, в работе было проанализировано влияние атмосферного воздуха, который может присутствовать в приповерхностных и находящихся на относительно небольших глубинах зонах гидротермально-магматической системы, на количественное содержание летучих компонентов в гидротермальном растворе.

Список литературы

1. *Аверьев В. В.* Условия разгрузки Паужетских гидротерм на юге Камчатки / В. В. Аверьев // Тр. / Лабор. вулкан. АН СССР. – М., 1961. – Вып. 19. – С. 90–98.

2. Результаты многолетней эксплуатации Паужетского геотермального месторождения / Н. П. Асаулова, Л. А. Ворожейкина, Ю. Ф. Манухин, Н. В. Обора // Горный вестник Камчатки. – 2009. – Вып. № 2 (8). – С. 47–56.
3. Белоусов В. И. Геологическое строение Паужетского месторождения высокотермальных вод / В. И. Белоусов // Паужетские горячие воды на Камчатке : монография / кол. авторов ; под общ. ред. В. В. Аверьева и С. И. Набоко ; отв. ред. Б. И. Пийп. – М. : Наука, 1965. – С. 23–30.
4. Гипотеза о происхождении корового источника тепла в гидротермально-магматических конвективных системах / В. И. Белоусов, С. Н. Рычагов, Ю. Д. Кузьмин, С. П. Белоусова // Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма : материалы Междунар. полев. Курило-Камчат. семинара. Петропавловск-Камчатский, 16 июля – 6 августа 2005 г. – Петропавловск-Камчатский : ОТТИСК, 2005. – С. 153–170.
5. Егоров О. Н. Центры эндогенной активности (вулканические системы) / О. Н. Егоров. – М. : Наука, 1984. – 166 с.
6. Иванов Б. В. Андезиты Камчатки : (справочник химических анализов вулканитов и основных породообразующих минералов) / Б. В. Иванов ; отв. ред. А. В. Колосков. – М. : Наука, 2008. – 365 с.
7. Карпов И. К. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ / И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников. – М. : Недра, 1976. – 255 с.
8. Расширение ресурсного потенциала геотермальных месторождений на основе новых технологий извлечения геотермальной энергии (на примере Паужетского геотермального месторождения) / А. В. Кирюхин, Н. П. Асаулова, Ю. Ф. Манухин, Т. В. Рычкова, В. М. Сугробов // Комплексное освоение недр: расширение минерально-сырьевой базы России : монография / отв. ред. А. В. Кирюхин. – М. : ИПКОН РАН, 2008. – С. 121–131.
9. Леонов В. Л. Структурные условия локализации высокотемпературных гидротерм: монография / В. Л. Леонов ; рец.: А. Е. Святловский, В. Н. Шарапов. – М. : Наука, 1989. – 104 с.
10. Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование / С. И. Набоко, Г. А. Карпов, А. П. Резникова // Паужетские горячие воды на Камчатке : монография / кол. авторов ; под общ. ред. В. В. Аверьева и С. И. Набоко ; отв. ред. Б. И. Пийп. – М. : Наука, 1965. – С. 76–119.
11. Писарева М. В. Зона природного пара Нижнекошелевского геотермального месторождения / М. В. Писарева // Вулканология и сейсмология. – 1987. – № 2. – С. 52–63.
12. Рычагов С. Н. Гидротермально-магматические системы островных дуг: структура и этапы развития / С. Н. Рычагов // Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма : материалы Междунар. полев. Курило-Камчат. семинара. Петропавловск-Камчатский, 16 июля – 6 августа 2005 г. – Петропавловск-Камчатский : ОТТИСК, 2005. – С. 117–140.
13. Структура гидротермальной системы / С. Н. Рычагов [и др.] ; отв. ред. В. И. Белоусов, И. С. Ломоносов. – М. : Наука, 1993. – 298 с.
14. Сугробов В. М. Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка / В. М. Сугробов // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях : сборник / отв. ред. В. М. Сугробов, И. Т. Аладьев. – М. : Наука, 1979. – С. 26–35.
15. Сугробов В. М. Паужетские гидротермы Камчатки как пример высокотемпературной водонапорной системы / В. М. Сугробов // Гидрогеотермические

условия верхней части земной коры : сб. ст. / ред. Ф. А. Макаренко, В. Ф. Маврицкий. – М. : Наука, 1964. – С. 72–86.

16. Динамика роста и развития проточных магматических очагов Мутновско-Гореловской группы вулканов, их тепловые поля и накопленное ими подземное тепло / С. А. Федотов, И. Ф. Делемень, И. С. Уткин, Л. И. Уткина // Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма : материалы Междунар. полев. Курило-Камчат. семинара. Петропавловск-Камчатский, 16 июля – 6 августа 2005 г. – Петропавловск-Камчатский : ОТТИСК, 2005. – С. 141–152.

17. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения : монография / К. В. Чудненко ; отв. ред. В. Н. Шарапов. – Новосибирск : Гео, 2010. – 287 с

18. Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for mineral in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ / R. G. Berman // J. Petrol. – 1988. – Vol. 29. – P. 455–522.

19. Breedveld G. J. E. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressure / G. J. E. Breedveld, J. M. Prausnitz // AIChE J. – 1973. – Vol. 19. – P. 783–796.

20. Giggenbach W. F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems / W. F. Giggenbach // Geochemistry of hydrothermal ore deposits / ed.: H. L. Barnes, 3rd edition. – N. Y. : John Wiley, 1997. – P. 737–796.

21. Helgeson H. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb / H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, G. C. Flowers // Amer. J. Sci. – 1981. – Vol. 281. – P. 1249–1516.

22. Holland T. J. B. An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest / T. J. B. Holland, R. Powell // Journal of Metamorphic Geology. – 1998. – Vol. 16. – P. 309–344.

23. Johnson J. W. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C / J. W. Johnson, E. H. Oelkers, H. C. Helgeson // Computers Geosci. – 1992. – Vol. 18. – P. 899–947.

24. Kalacheva E. G. Geochemistry of thermal waters of Pauzhetsky-Kambalny-Koshelevsky geothermal area (Southern Kamchatka, Russia) / E. G. Kalacheva, G. P. Koroleva, S. N. Rychagov // Proceedings / World Geothermal Congress. Bali, Indonesia, 25–29 April 2010. – Bali, 2010. – P. 1–5.

25. Karpov I. K. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik // Amer. J. Sci. – 1997. – Vol. 297. – P. 767–806.

26. Lee B. I. Generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding / B. I. Lee, M. G. Kesler // AIChE J. – 1975. – V. 21. – P. 510–527.

27. Marty B. Helium isotopes and CO_2 in volcanic gases of Japan / B. Marty, A. Jambon, Y. Sano // Chem. Geol. – 1989. – Vol. 76. – P. 25–40.

28. Mitchell A. H. G. Epithermal gold in the Philippines; island arc metallogenesis, geothermal systems and geology / A. H. G. Mitchell, T. M. Leach. – London : Academic Press, 1991. – 457 p.

29. *Murray R. C.* Thermodynamics of aqueous sulfur species to 300°C and potential-pH diagrams / R. C. Murray, D. Cubicciotti // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – Vol. 130. – P. 866–869.
30. *Peacock S. M.* Fluid processes in subduction zones / S. M. Peacock // *Science.* – 1990. – Vol. 248. – P. 329–337.
31. *Reid R. C.* The properties of gases and liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood. – N. Y. : McGraw-Hill Book Company, 1977. – 592 p.
32. *Robie R. A.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway // *U. S. Geol. Survey Bull.* – Washington : United States government printing office, 1995. – 2131. – 461 p.
33. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, D. A. Sverjensky // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – Vol. 61. – P. 907–950.
34. *Sverjensky D. A.* Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000C and 5kb / D. A. Sverjensky, E. L. Shock, H. C. Helgeson // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61. – P. 1359–1412.
35. *Wales S. M.* Phase equilibria in chemical engineering: Parts I and II / S. M. Wales. – Boston : Butterworth, 1985. – 664 p.
36. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds / H. Yokokawa // *Journal of the National Chemical Laboratory for Industry.* – 1988. – Vol. 83. – P. 27–121.

Geochemical Modeling of Hydrothermal-Fluid Flow through Regions of Geothermal Area

M. V. Artimenko, K. V. Chudnenko, G. P. Koroleva

Annotation. A hydrothermal-fluid flow, ascending from a deep-seated reservoir of primary hydrothermal fluid dominated by sodium and chloride towards the land surface, has been modeled using a Selector-C program, based upon the thermodynamic-potentials minimization, and also petrographic and geochemical data from the Pauzhetka geothermal production field (Southern Kamchatka, Russia). Speciation of volatiles has been calculated for the hydrothermal solution. The amounts of these species have been estimated under the temperature and pressure of main regions of the geothermal area. The effect of the presence of atmospheric air on the abundance of the volatiles has been studied under the conditions of the upper aquifer and the discharge of geothermal water.

Key words: geothermal area, geochemical modeling, speciation of volatiles in hydrothermal solution.

Артименко Маргарита Викторовна
кандидат геолого-минералогических
наук, младший научный сотрудник
Институт геохимии СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
тел. (3952) 42–99–67

Artimenko Margarita Viktorovna
Ph. D. in Geology and Mineralogy,
Junior Researcher
Institute of Geochemistry SB RAS
1a, Favorskii st., Irkutsk, 664033
tel. (3952) 42–99–67

Чудненко Константин Вадимович
доктор геолого-минералогических наук,
зав. лабораторией физико-химического
моделирования
Институт геохимии СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
тел.: (3952) 42–70–79

Chudnenko Konstantin Vadimovich
Doctor of Geology and Mineralogy,
Head of the Laboratory of Physico-
Chemical Modeling
Institute of Geochemistry SB RAS
1a, Favorskii st., Irkutsk, 664033
tel.: (3952) 42–70–79

Королева Галина Петровна
кандидат геолого-минералогических
наук, старший научный сотрудник
Институт геохимии СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
тел.: (3952) 42–56–58

Koroleva Galina Petrovna
Ph. D. in Geology and Mineralogy,
Senior Researcher
Institute of Geochemistry SB RAS
1a Favorskii st., Irkutsk, 664033
tel.: (3952) 42–56–58