

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ ГИДРОТЕРМ МУТНОВСКОГО ВУЛКАНА (КАМЧАТКА)

© 2007 И.Ю. Николаева, А.Ю. Бычков

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992;
e-mail: niko-geo@mail.ru*

Проведен отбор сосуществующих газовой и жидкой фаз термальных источников Мутновского геотермального района Камчатки: Донного поля, Северо-Мутновских и Дачных, а также двух скважин Мутновской ГЕО ЭС. Для отбора проб из источников использовалась специально сконструированная установка, для скважин – стандартный сепаратор для разделения паро-водяной смеси. В пробах были определены содержания бора и натрия. По натрию была введена поправка на загрязнение конденсата пара каплями раствора. Результаты показали, что при отборе из скважин бор равномерно распределяется между флюидными фазами в сепараторе и коэффициенты распределения близки к найденным нами экспериментально при тех же температурах. Для термальных источников содержание бора в конденсатах пара существенно выше расчетного и не соответствует равновесному с жидкой фазой. Вероятно, это связано с отсутствием равновесия при взаимодействии перегретого водяного пара с грунтовыми водами. Высокие концентрации бора в конденсате парогазовой фазы источников в таком случае наследуют обогащение при кипении гидротермального раствора на большой глубине с последующим отделением пара и поступлением его к поверхности. Можно использовать эти неравновесные содержания бора в конденсатах для оценки температуры гетерогенизации флюида в источнике. Для Северо-Мутновских источников эта оценка составила 310°C, для Дачных – 260°C. Таким образом несмотря на отсутствие равновесия с грунтовыми водами на поверхности, экспериментальные величины коэффициентов распределения борной кислоты, совместно с содержаниями бора в конденсатах можно использовать для оценки энтальпии глубинных флюидов.

Исследование переноса компонентов в газовой фазе в последнее время получило большое развитие благодаря успехам в экспериментальных работах. Современные гидротермальные системы являются природными лабораториями, где можно наблюдать процессы транспорта элементов непосредственно. Одним из элементов, основные черты геохимии которого контролируются переносом в газовой фазе, является бор. В гидротермальных системах, связанных с вулканизмом возникают условия накопления этого элемента в термальных водах и отложения боратных минералов (Озол, 1983). Цель данной работы - исследование распределения бора между жидкой и газовой фазами гидротермальных систем, расположенных вокруг Мутновского вулкана (Камчатка). Для этого была разработана специальная установка, которая позволяет получать представительные и корректные пробы конденсата. В ходе нескольких полевых сезонов опробованы основные термальные поля Мутновского вулкана.

В пробах определены содержания бора.

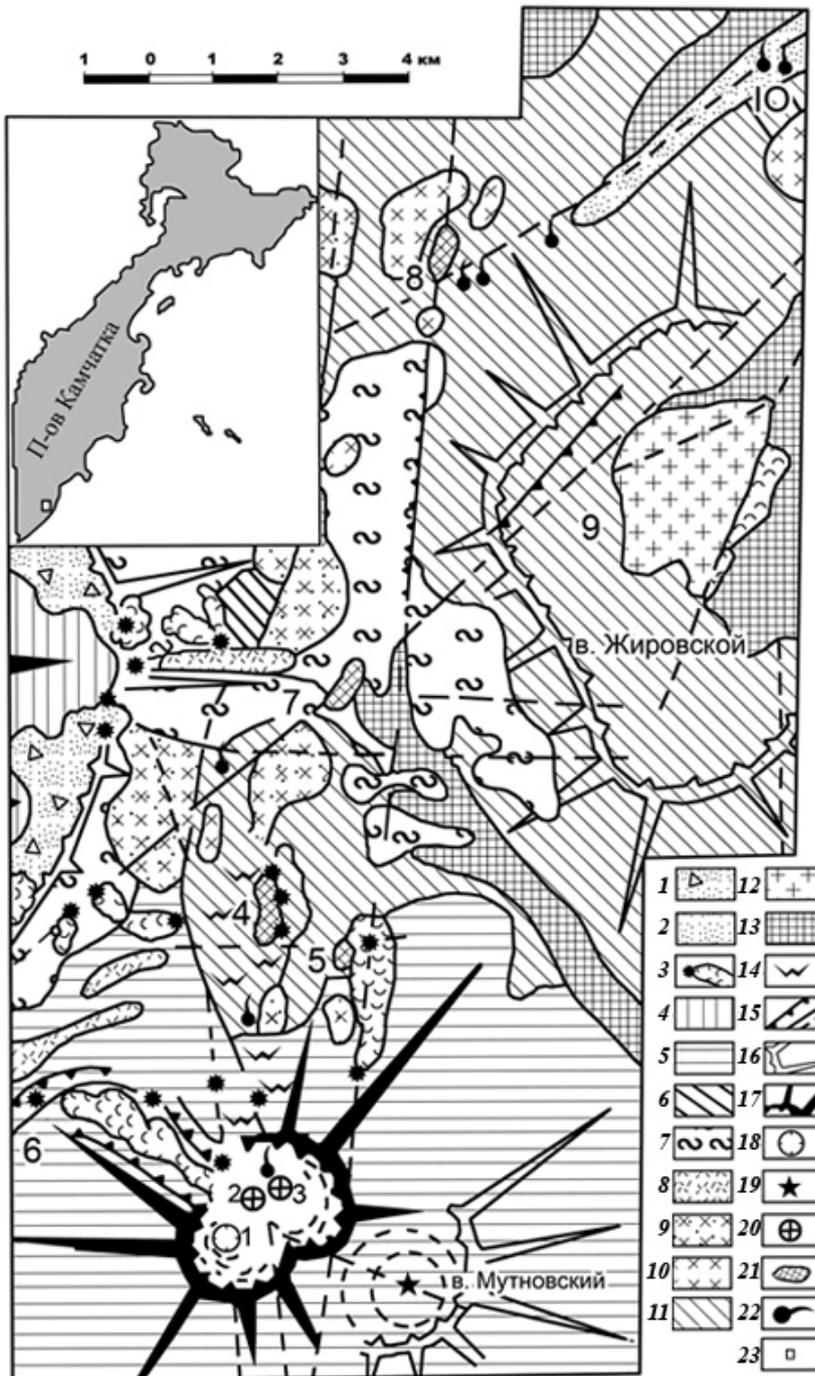
Эксплуатация геотермальной энергии Мутновской ГЕО ЭС делает актуальной исследование закономерностей формирования гидротермальных систем, поиск геохимических критериев оценки запасов термальных вод. Среди признаков высокоэнтальпийных глубинных гидротермальных систем зачастую приводится наличие вблизи поверхности вторичных конденсатов, маломинерализованных растворов, обогащенных бором и аммонием. Однако закономерности возникновения таких растворов еще не до конца исследованы. В последние годы появляются работы по исследованию фракционирования элементов для современных гидротермальных систем, к примеру, Лардерелло в Италии (Moller et al., 2003). В них приводятся результаты, которые пока не находят объяснения с точки зрения известных термодинамических свойств форм переноса.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ ГИДРОТЕРМ
 ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

В 70 км южнее Петропавловска-Камчатского, расположен район весьма интенсивной и разнообразной вулканической деятельности. Здесь находится сложный разновозрастный массив вулкана Мутновского, вулкан Горелый с кальдерой на вершине древнего конуса, разрушенный вулкан Жировской с термопроявлениями в эродированном кратере. Захватывая периферические части этих вулканических построек, в

субмеридианальном направлении протягивается своеобразная геологическая структура — узкая депрессия, раздробленная густой сетью тектонических нарушений с многочисленными проявлениями ареальной вулканической деятельности в виде шлаковых конусов, даек и экструзий разного состава и возраста. Эта грабеноподобная структура, узкой (3-10 км) полосой прослеживающаяся от Мутновского до Вилючинского вулкана названа Северо-Мутновской вулканотектонической зоной (рис. 1). В пределах зоны и

Рис. 1. Схема геологического строения и термопроявлений Мутновско-Жировского геотермального района по (Вакин и др., 1976) с изменениями: 1 — аллювиально-пролювиальные и пирокластические отложения кальдеры вулкана Горелого (Q_4); 2 — аллювий речных долин (Q_4); 3 — шлаковые конусы и лавовые потоки базальтового состава (Q_{1-4}); 4 — базальты вулкана Горелого (Q_4); 5 — андезиты и андезито-базальты Мутновского вулкана (Q_{1-4}); 6 — андезиты и андезито-дациты древней постройки вулкана Горелого (Q_{1-2}); 7 — игнимбриты и спекшиеся туфы андезито-дацитового состава (древняя постройка вулкана Горелого, Q_{1-3}); 8 — экструзии андезито-дацитового и риолитового составов, связанные с образованием кальдеры вулкана Горелого ($Q_{2,3}$); 9 — экструзии и лавовые потоки андезито-дацитового и дацитового составов (Q_2); 10 — экструзии и лавовые потоки дацитового и риолитового составов (Q_1-N_2); 12 — интрузия диоритов (N_2); 13 — вулканогенно-осадочные отложения и эффузивы Березовской, вилючинской и паратунской свит (Pg_3-N_1); 14 — гидротермально измененные породы; 15 — тектонические нарушения; 16 — кратеры и кальдеры древних вулканов; 17 — действующие вулканы; 18 — активная воронка Мутновского вулкана; 19 — вершина Мутновского вулкана ($h - 3323$ м); 20 — фумарольные поля: Донное и Верхнее кратера Мутновского вулкана; 21 — термальные поля; 22 — термальные источники; 23 — местоположение Мутновского геотермального района (на врезке). Цифры на схеме: 1 — Активная воронка; 2 — Нижнее (Донное) фумарольное поле; 3 — Верхнее фумарольное поле; 4 — Северо-Мутновское термальное поле, западная группа; 5 — Северо-Мутновское термальное поле, восточная группа; 6 — Западное Мутновские термы; 7 — Дачное термальное поле; 8 — Верхне-жировские термы; 9 — термальное поле Жировского вулкана; 10 — Нижне-жировские термальные источники.



на соседних с ней участках известно множество проявлений современной термальной активности: фумарольные поля в кратере Мутновского вулкана, Северо-Мутновские, Дачные и Верхнежировские источники (Вакин и др., 1976).

Мутновский вулкан - один из крупнейших вулканов Южной Камчатки со сложным строением и длительной историей развития, которая берет начало с плиоцен-нижнеплейстоценового времени. Морфологически это полигенный массив с максимальной высотной отметкой 2323 м. Постройка состоит из четырех слившихся, последовательно формировавшихся конусов стратовулканов с вершинными кальдерами и дочерними внутрикальдерными постройками и сложена породами от базальтов до риодацитов. Преобладают высокоглиноземистые базальты, но тефра наиболее молодого кратера (Активная воронка) сложена высокоглиноземистыми андезитобазальтами калиево-натриевой серии. Строение массива осложнено многочисленными шлаковыми конусами и лавовыми потоками побочных извержений. Современная вулканическая активность сосредоточена в северной части вулкана, где имеется система перекрывающихся друг с другом кратеров глубоко врезающихся в тело постройки. Дно самых больших из них, Северо-Восточного и Юго-Западного, почти полностью перекрыто современными ледниками.

За исторический период произошло не менее 16 извержений вулкана Мутновский. Извержения, в основном, происходят из Активной воронки, наложенной на северную кромку ЮЗ кратера. В периоды покоя в этом кратере действуют мощные высокотемпературные фумаролы (Селянгин, 1993).

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В кратерах вулкана и на его северном склоне разгружаются мощные высокотемпературные фумаролы, паровые струи и термальные источники. Эпизодически формируются кратерные озера, что приводит к существенному изменению выноса глубинного тепла, и, по-видимому, провоцирует фреатические извержения вулкана.

Интенсивная фумарольная деятельность сосредоточена, главным образом, в Северо-Восточном кратере и Активной воронке. В первом постоянно действуют три группы парогазовых выходов - это Верхнее фумарольное поле с температурами фумарол более 300°C и две относительно обособленные группы на Донном фумарольном поле с температурами выходов до 150°C. В самой глубокой части кратера располагается Донное фумарольное поле, его площадь 8000 м². Под ним в озерных отложениях (оставленных от кратерного озера) заключен ограниченный по

площади «микробассейн» грунтовых вод с поровой циркуляцией, питающийся за счет ледников и снежников и дренируемый р. Вулканной (Вакин и др., 1976). Существование этого бассейна отразилось на характере деятельности Донного термального поля. Слабые парогазовые струи оказались задавлены, а более мощные охлаждены грунтовыми водами.

На Донном поле нами отбирались пробы из источников диаметром не более 50 см, неглубоких, с небольшим количеством воды, как правило бессточных. Температура воды в источниках варьировала от 90 до 100°C. Особенностью этих источников является высокая кислотность с рН в пределах от -0.6 до +1.9. Отрицательные значения рН соответствуют концентрированным растворам серной кислоты, которая накапливается в результате окисления сероводорода и сернистого газа и испарения воды. В конденсатах при отборе, как правило, выпадают хлопья коллоидной серы. Вода источника содержит много взвеси серы и глинистых частиц, поэтому приходилось производить горячее фильтрование на месте. Конденсат отбирался так же из небольших парогазовых выходов. Крупные фумаролы и грязевые котлы не могли быть опробованы таким методом.

Северо-Мутновские источники, расположенные на северо-западном склоне Мутновского вулкана представляют собой аргиллизированное поле с большим количеством термальных источников и паровых струй. Температура изучаемых нами источников варьировала от 93 до 99°C, они средне-кислые с рН в пределах от 3 до 5.

Дачные источники находятся в 9 км севернее Мутновского вулкана (рис. 2). Они представляют собой скорее парогазовые струи, чем источники горячих вод, но расположены в понижениях рельефа и частично залиты грунтовыми водами. Поэтому, наряду с парогазовыми струями и кипящими котлами, здесь появляются горячие ключи, теплые озера и термальные болота. Термопроявления разбросаны по крутым склонам и прослеживаются широкой полосой на протяжении более километра, при этом выделяется несколько групп источников и паровых струй. Самая мощная - Активная группа располагается у подножия купола в округлой котловине с крутыми стенками высотой до 30 м. Термопроявления в виде паровых струй, кипящих котлов и горячих источников наблюдаются на стенках котловины и на ее дне. Насчитывается более 100 крупных и мелких парогазовых струй. Среди Активной группы изучению подвергались несколько небольших котелков. Они имеют высокие температуры 95.9-99.6°C и большой разброс в величине рН - от 1.49 до 5.16, что может быть связано с окислением сероводорода.

Остальные группы термопроявлений Дачного

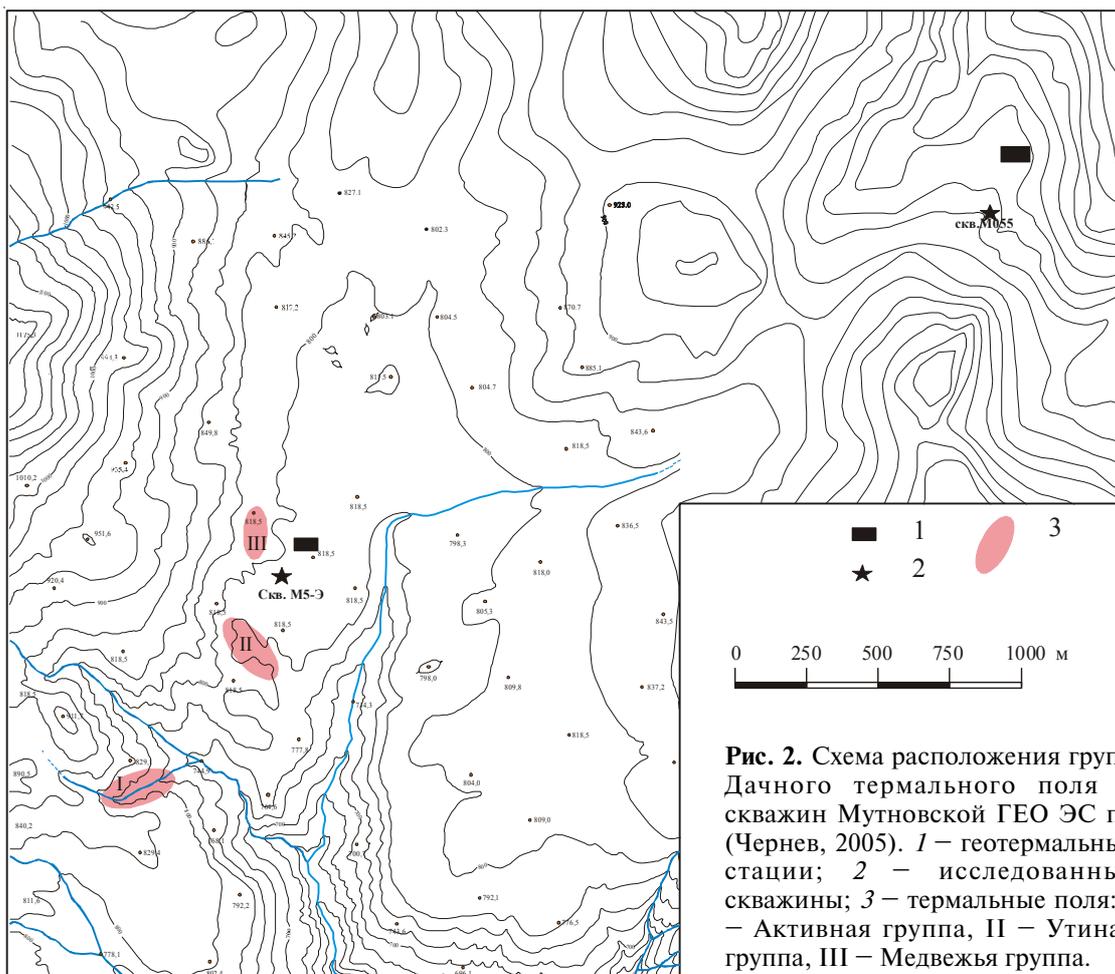


Рис. 2. Схема расположения групп Дачного термального поля и скважин Мутновской ГЕО ЭС по (Чернев, 2005). 1 – геотермальные станции; 2 – исследованные скважины; 3 – термальные поля: I – Активная группа, II – Утинья группа, III – Медвежья группа.

месторождения (Утинья, Медвежья и др.) разбросаны на выровненных, частично заболоченных участках (Вакин и др., 1976). Для исследования выбирались источники с максимальной температурой – 92.2-99.8°C, чтобы содержание пара в газовой фазе было максимальным. Вода источников имеет широкий диапазон значений pH от слабокислых до близнеутральных. Часть из них находится в заболоченной области и вода в них может быть разбавлена грунтовыми водами.

Помимо термальных источников были отобраны пробы из двух эксплуатационных скважин Мутновской геотермальной станции (рис. 2). Скважина М-5Э эксплуатировалась в рабочем режиме, скважина 055 была открыта на выброс в атмосферу.

МЕТОДИКА ОТБОРА КОНДЕНСАТОВ

Для отбора проб конденсата из источников была разработана специальная установка, которая позволяет производить отбор парогазовой смеси максимально корректно, не внося искажений из-за загрязнения каплями жидкой фазы или частичной конденсации пара. Источник накрывался газосборным прибором, к которому был подсоединен стеклянный шариковый холодильник. В холодильник из емкости подавалась

холодная вода. Конденсат поступал в сборный флакон объемом 50 мл. Прибор был изготовлен из полипропилена, в котором были установлены отражатели брызг и дефлегматор с сеткой из того же материала для отсекаания мелких капель (рис. 3). Температура контролировалась термодатчиком. Разница между температурой в источнике и на стенке установки не превышала 1°C.

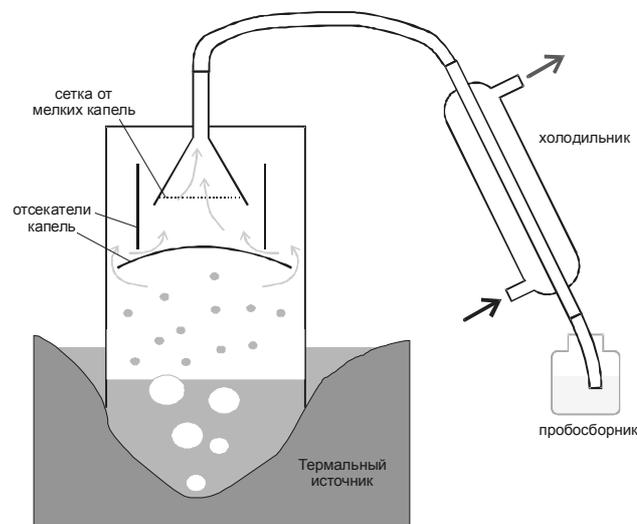


Рис. 3. Схема отбора проб конденсата.

Поток газа регулировался глубиной погружения установки и дебитом источника. Условия отбора подбирались таким образом, чтобы вода вытекала из холодильника с температурой не более 30°C. Если поток газа из источника шел слишком сильно, то глубина погружения установки уменьшалась и избыток потока выходил через край.

После установки система промывалась сначала паром, а затем конденсатом в течение 5-10 мин. После чего к выходу холодильника подключался пробосборник и отбиралось 2 пробы по 50 мл для определения бора и микроэлементов. Время опробования одного источника составляет около 2 часов.

Метод отбора проб показывает хорошую воспроизводимость. Для ее определения были отобраны последовательно по 2 пробы из одного источника. Содержание бора в них различается не более чем на 10%, притом, что между пробами из разных источников различается на порядки. Для определения достоверности отбора проб была поставлена серия опытов. В лабораторных условиях воспроизводился термальный источник. Для этого раствор борной кислоты в открытом сосуде подвергался кипению различной интенсивности. Прибор для отбора проб конденсатов устанавливался аналогично полевым условиям. После отбора порции конденсата бралась проба жидкой фазы. Результаты показали, что коэффициенты распределения близки к определенным в экспериментах других авторов (Стырикович и др., 1960) и не зависят от состава раствора. Степень загрязнения конденсата каплями жидкости составляет менее 0.1%.

Для отбора проб из эксплуатационных скважин Мутновской геотермальной станции использовался стандартный сепаратор для отбора пара Division Downer производства Century Resources (рис. 4). Сепаратор присоединялся к исследовательскому

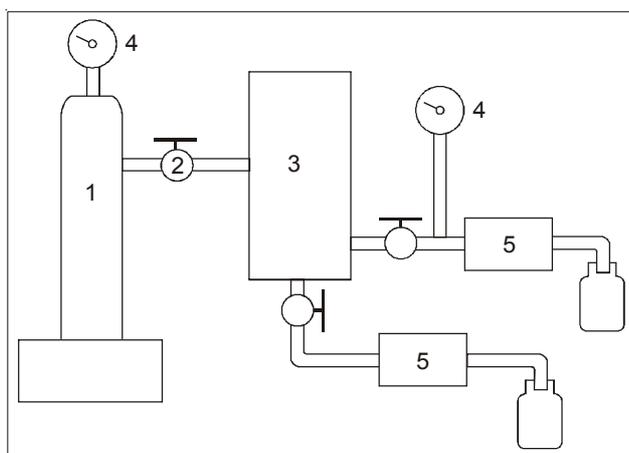


Рис. 4. Схема отбора проб сепарата и коденсата из скважин Мутновской ГЕО ЭС. Цифры на схеме: 1 - скважина, 2 - вентиль, 3 - сепаратор, 4 - манометр, 5 - холодильник.

патрубку, отходящему от магистрального трубопровода у устья скважины. Давление в трубопроводе измерялось манометром, температура - термпарой, помещенной в специальное гнездо, для лучшего теплообмена заполненное маслом. Поток паро-водяной смеси регулировался вентилем на патрубке и определял давление в сепараторе, которое измерялось отдельным манометром. Трубки, по которым из сепаратора поступают конденсат и сепарат, соединялись с холодильниками, охлаждаемыми смесью снега и воды и далее с приемниками растворов.

Отбор проб производился в разных режимах, которые различались степенью открытия вентилей на патрубке: так для скважины М-5Э режим 1 соответствует немного приоткрытому вентилю, 2 и 3 приоткрывались сильнее, а режим 4 - полностью открытому вентилю. В соответствии с этим менялись условия отбора конденсатов и сепаратов, то есть увеличивалась температура и давление соответственно от режима 1 к режиму 4. Скважина 055 также отбиралась в нескольких режимах, но из-за небольшого избыточного давления открытой на выброс в атмосферу скважины, нам не удалось отбирать пробы с сильно закрытым вентилем. Поэтому для этой скважины отбор проб произведен в 2 режимах, которые различаются слабо. При отборе измерялся дебит сепарата и конденсата по времени заполнения приемных емкостей.

Остается открытым вопрос о представительности опробования при использовании сепаратора. Этот прибор, очевидно, не способен захватить весь поток двухфазной смеси, в патрубке попадает лишь небольшая его часть. Для оценки пропорции поступления парогазовой фазы и жидкости, захваченной сепаратором, измерялись дебиты сепарата и конденсата. Соотношение дебитов для проб, отобранных в разных режимах, приводится на рис. 5. Если поступление фаз происходит

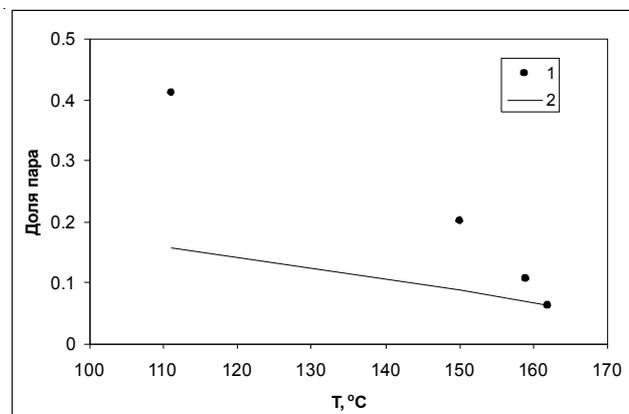


Рис. 5. Сопоставление доли пара в пробах, отобранных сепаратором (1) с теоретической адиабатой (2).

одинаково при всех давлениях, относительный дебит, а соответственно, и доля пара должны быть близки к адиабате. Для сравнения на рис. 5 приведена адиабата для чистой воды, рассчитанная при условии начала кипения при 169°C. Расчет адиабаты проводился по программе H₂O_U, которая использует известное уравнение состояния воды (Kestin et al., 1984). Видно, что замеры для проб не лежат на адиабате, а существенно выше, что означает, что при слабом открывании вентиля патрубка в сепаратор поступает больше газовой фазы, чем при сильном.

Сепаратор может недостаточно эффективно работать как в случае слабого, так и в случае сильного потока жидкой фазы. Когда жидкости много, происходит загрязнение конденсата, когда слишком мало, пар поступает вместе с сепаратором и конденсируется в теплообменнике. Оба этих случая встречены нами при отборе проб из скважины М-5Э. В режиме 1, при слабо открытом вентиле, наблюдается концентрация натрия в сепарате в 1.5 раза ниже по сравнению с другими режимами. Это не может быть объяснено иначе, чем разбавлением конденсатом. В режиме 4 концентрация натрия в конденсате более чем в 100 раз выше, чем при других параметрах. Это можно связать с загрязнением конденсата каплями жидкости.

Из этих результатов следует, что необходимо с осторожностью относиться к пробоотбору с использованием сепараторов, не захватывающих весь поток двухфазной смеси. Полученные пробы являются продуктом разделения непродвинутой паро-жидкостной смеси, причем разделение происходило при более низких параметрах, чем в скважине. Поэтому отобранные пробы не соответствуют “природному” распределению в условиях пласта и скважины, но являются своеобразным экспериментом по двухфазовому равновесию гидротермальных флюидов.

Пробы жидкой фазы подвергались горячему фильтрованию непосредственно на месте через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм. Это позволяет избавиться от взвеси, которая может

искажить состав пробы и мешает при колориметрировании. Пробы для определения бора не консервировались, для определения элементного состава на ICP - подкислялись концентрированной HNO₃ до концентрации 3%.

Для определения бора использовался колориметрический метод с Н-резорцином. Метод основан на способности борной кислоты изменять окраску азокрасителя Н-резорцина от желтой до красной в водной уксуснокислой среде (Резников и др., 1970). Определение оптической плотности растворов проводилось на колориметре ФЭК-56М в 5-ти см кюветах с зеленым светофильтром.

Некоторые пробы были проанализированы методом ICP MS на приборе Element 2 Finnegan Mat в лаборатории кафедры геохимии МГУ и в институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Аналитико-Сертификационном Центре на приборах ICP-MS “PlasmaQuard-2” VG и атомно-эмиссионном ICAР-61, Thermo Jarrell.

Определена сходимость определения бора между колориметрической методикой и методом ICP MS по параллельным пробам: относительная ошибка составила 6%, систематическая ошибка не выявлена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов конденсатов и воды, отобранных из скважин Мутновской ГЕОЭС приведены в табл. 1. Для расчета коэффициентов распределения (K_D) бора необходимо учесть загрязнение проб конденсата каплями жидкой фазы. Это можно сделать по компоненту, который считается труднолетучим и находится в больших концентрациях. Таким компонентом выбран Na. По содержанию Na рассчитывалось истинное содержание бора в конденсате C_{B ист}:

$$C_{B ист} = (C_{B^k} - C_{B^b}) / (C_{Na^k} - C_{Na^b}),$$

где — C_{B^k}, C_{B^b}, C_{Na^k}, C_{Na^b} являются измеренными концентрациями бора и натрия в конденсате и воде соответственно.

Таблица 1. Распределение бора между конденсатом и сепаратором скважин Мутновской ГЕОЭС при различных режимах отбора.

Проба	Т, °С	Р, бар	конденсат, мг/л			сепарат, мг/л		K _D
			В	Na	В _{ист} *	В	Na	
скважина 055								
режим 1	125	2.5	0.11	0.12	0.09	25.5	263.4	0.004
режим 2	127	2.5	0.11	0.20	-	23.8	-	0.004
скважина М-5Э								
режим 1	111	1.5	0.09	0.33	0.01	23.5	96.9	0.0004
режим 2	150	4.75	0.14	0.13	0.14	15.3	241.6	0.009
режим 3	159	6	0.17	0.11	0.16	14.3	270.5	0.011
режим 4	162	6.5	2.92	42.05	0.24	15.3	240.6	0.016

Примечание. В_{ист}* - содержание бора в газовой фазе рассчитанное с учетом загрязнения; прочерк — нет измерения.

К существенной поправке это приводит только для режима 4, где достигается максимальное загрязнение из-за большой величины потока.

После расчета истинных концентраций были рассчитаны коэффициенты распределения бора между газом и жидкостью, которые представлены в табл.1. На рис. 6 эти данные сопоставлены с полученными ранее экспериментальными значениями констант распределения борной кислоты между паром и водой. В области температур 100-200°C литературные данные сильно расходятся. Наиболее низкие значения получены в работе (Стырикович и др., 1960), а более высокие значения получены нами (Николаева, Бычков, 2005). Наши данные близки к результатам (Kukuljan et al., 1999). Значения, полученные по скважинам, хорошо согласуются с нашими данными. Из общей последовательности выбивается точка с температурой 111°C отобранная из скважины М-5Э в режиме 1. Как было показано выше этот режим не является оптимальным. В остальных случаях данные свидетельствуют о том, что равновесие между паром и жидкостью соответствовало температуре в сепараторе, а не в скважине. Таким образом, при вскипании раствора переуравновешивание бора между газом и жидкостью происходит очень быстро.

Конденсаты из фумарол Донного поля содержат до 2.19 мг/л бора (табл. 2). Конденсат из побочной струи большой фумаролы содержит 1.66 мг/л бора. В двух источниках и паровой струе концентрации бора существенно ниже и составляют 0.24 и 0.18 мг/л соответственно. В растворах термальных источников концентрации бора варьируют в пределах 8.32-149 мг/л. В конденсатах Северо-Мутновских источников содержания бора изменяются в пределах 0.004-3.35 мг/л, а водная фаза значительно обеднена бором

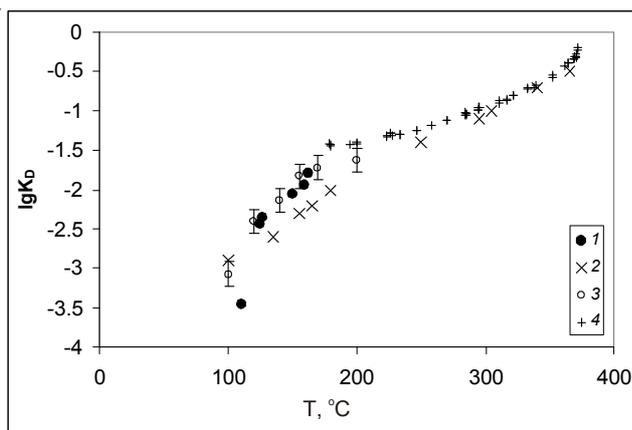


Рис. 6. Сопоставление коэффициентов распределения борной кислоты между жидкостью и паром по различным данным. 1 - результаты по скважинам, 2 - экспериментальные данные по (Стырикович и др., 1960), 3 - экспериментальные данные по (Николаева, Бычков, 2005), 4 - экспериментальные данные по (Kukuljan et al., 1999).

по сравнению с водами Донного поля и мало контрастна 0.041-0.08 мг/л. Для Дачных источников характерны другие концентрации бора в конденсате 0.06-4.10 мг/л, причем наблюдаются источники с низким содержанием бора 0.06-0.94 мг/л и с повышенным - 2.30-4.10 мг/л. В растворах источников концентрации бора находится в пределах от 0.04 до 2.07 мг/л. Медвежья и Утиная группы характеризуются широким разбросом содержаний бора в конденсатах - 0.06-2.92 мг/л и менее контрастным для воды - 0.04-0.74 мг/л.

Эти данные показывают, что в термальных источниках концентрации бора в газовой фазе велики по сравнению со скважинами, а в жидкой фазе, напротив, низки. Загрязнение конденсатов каплями раствора незначительно, и не меняет полученных значений констант распределения бора между газом и жидкостью. Во всех случаях эти константы существенно выше, чем экспериментально определенные при 100°C. Это может быть связано с двумя причинами: наличие неизвестных легколетучих форм переноса бора или отсутствием равновесия между жидкостью и газом. Поскольку в конденсатах с высоким содержанием бора нами не обнаружены другие компоненты в сопоставимых с бором концентрациях, мы полагаем, что первая причина пока не доказана. Бор образует много летучих соединений: гидриды, фториды, хлориды, органические эфиры борной кислоты и борорганические соединения. Все эти вещества легко гидролизуются, поэтому трудно предположить их преобладание в водяном пару. Диагностика новых летучих форм бора в природных газах требует специальных методов исследования.

Нам кажется, что более убедительная причина высоких значений коэффициентов распределения бора - отсутствие равновесия между парогазовой фазой и грунтовыми водами на поверхности. Хотя в большинстве термальных источников мы можем наблюдать барботаж газа через раствор ("кипящие источники"), из глубины поступает только парогазовая струя. У поверхности происходит ее взаимодействие с грунтовыми и поверхностными водами. При этом происходит конденсация пара или испарение грунтовых вод в зависимости от энтальпии (теплосодержания) парогазовой смеси. Если водяной пар в парогазовой смеси многократно преобладает, то энтальпия будет тем выше, чем сильнее пар перегрет относительно равновесия с жидкой водой. Непосредственно этот параметр трудно измерить, поскольку у поверхности пар быстро становится насыщенным из-за охлаждения, его температура приходит к температуре кипения при атмосферном давлении.

При кипении гидротермального раствора в сепараторе при сбросе давления равновесие быстро устанавливается, как это было показано выше при обсуждении отбора проб из скважин. При частичной

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ ГИДРОТЕРМ

Таблица 2. Распределение бора между газовой и жидкой фазами в гидротермах Мутновского вулкана.

Проба	Год отбора	Т, °С	конденсат		вода		K _D
			pH	B, мг/л	pH	B, мг/л	
источники Донного поля							
И-9	2003	91.4	не изм.	2.19	-0.1	32.4	0.07
И-10	2003	97.0	не изм.	0.68	-	-	-
И-11	2003	97.3	не изм.	0.82	0.8	18.3	0.04
И-12	2003	90.0	не изм.	0.75	0.9	16.6	0.05
И-13	2003	92.7	не изм.	1.04	0.7	21.5	0.05
И-14	2003	94.3	не изм.	0.68	1.5	8.3	0.08
И-15	2003	92.7	не изм.	0.96	1.9	8.5	0.11
И-14	2006	94.0	2.29	1.68	1.5	92	0.02
И-16	2006	89.0	2.54	1.37	-	-	-
И-17	2006	93.0	2.03	0.24	-0.58	58	0.004
И-18	2006	96.0	1.05	0.25	-0.09	84	0.003
И-19	2006	96.0	2.03	4.13	-0.30	149	0.03
И-21	2006	96.0	1.70	0.18	-	-	-
И-22	2006	100.0	1.62	1.66	-	-	-
Северо-Мутновские источники							
И-23	2006	94.6	не изм.	0.011	4.54	0.05	0.23
И-24	2006	93.4	6.60	1.97	4.94	0.043	45.6
И-25	2006	97.7	не изм.	3.35	3.37	0.041	81
И-26	2006	96.9	не изм.	4.023	3.12	0.08	53
И-27	2006	97.8	не изм.	0.004	4.11	0.07	0.07
И-28	2006	99.1	не изм.	2.41	-	-	-
Дачные источники (Активная группа)							
И-18	2004	не изм.	не изм.	2.34	не изм.	0.24	9.89
И-19	2004	не изм.	не изм.	2.71	не изм.	0.04	71
И-20	2004	не изм.	не изм.	2.30	не изм.	0.12	19.5
И-37	2005	95.9	не изм.	0.94	1.57	0.07	13.6
И-39	2005	96.6	не изм.	0.91	1.49	0.07	12.1
И-29	2006	98.8	4.91	0.06	2.79	0.06	1.12
И-30	2006	98.0	5.15	4.10	2.67	1.52	2.70
И-31	2006	99.6	5.75	0.42	5.16	2.07	0.20
Медвежья и Утиная группы источников							
И-16	2003	92.2	не изм.	1.48	2.60	0.74	2.00
И-17	2003	94.3	не изм.	1.34	2.61	0.32	4.18
И-15	2004	не изм.	не изм.	2.71	не изм.	0.24	11.2
И-16	2004	не изм.	не изм.	2.92	не изм.	0.38	7.69
И-17	2004	не изм.	не изм.	3.76	не изм.	0.26	14.6
И-32	2006	98.8	5.91	0.06	6.58	0.49	0.11
И-33	2006	99.8	5.77	0.07	-	-	-
И-34	2006	97.8	4.94	2.70	3.23	0.04	66

Примечание. не изм. – не измерялось, прочерк – паровая струя.

конденсации водяного пара также происходит равновесное перераспределение бора. Только при взаимодействии сухого пара с водой при температуре кипения перераспределение бора не носит равновесный характер.

Для большинства поверхностных гидротермальных проявлений содержания бора в газовой фазе не подчиняются равновесному распределению с жидкостью, что выражается в очень больших K_D. Особенностью этих источников является то, что в них поступает к поверхности сухой пар,

температура которого выше, чем равновесная с жидкой водой при данном давлении. Такие особенности газовой фазы характерны для пародоминирующих систем. Эксперименты над термальными источниками показали, что при взаимодействии перегретого водяного пара с грунтовой водой не происходит равновесного обмена компонентами. При этом, чем больше перегрет пар, тем дальше от равновесия уходит система. Коэффициент распределения показывает степень неравновесности и, можно предположить,

является функцией энтальпии парогазовой фазы. В настоящее время мы не располагаем данными по теплосодержанию пара из этих термальных систем, поэтому для проверки этих выводов требуются дополнительные исследования.

Для всех исследованных термальных полей выделяется группа источников с низким содержанием бора в конденсатах и низкими коэффициентами распределения. Хотя эти значения тоже больше равновесных, они сильно отличаются и от основной выборки. Можно предположить, что это те потоки, которые испытали сильное взаимодействие с грунтовыми водами, что привело к потере тепла и конденсации. При этом часть бора перераспределилась в жидкую фазу.

Формирование перегретого или сухого пара происходит при кипении глубинного раствора в пласте при высокой температуре и давлении. Если такой пар поднимается к поверхности не испытывая потери тепла, его температура будет снижаться только за счет адиабатического расширения и на поверхности будет выше 100°C. Особенность сухого пара – в него можно помещать руку без опасности получить ожог, поскольку интенсивное испарение воды охлаждает кожу. Такие паровые струи известны на Мутновском вулкане на всех исследованных термальных полях.

По всей видимости, конденсат газовой фазы, полученный из этих струй и спонтанных газов окружающих источников, соответствует равновесию газ-жидкость в условиях пласта. Зная содержание бора в глубинной термальной воде и концентрацию в конденсате, можно оценить температуру кипения в пласте по экспериментальным данным (рис. 6). Мы предположили, что глубинный гидротермальный раствор для Северо-Мутновских и Дачных источников одинаковый и соответствует вскрытому скважинами. Тогда для Северо-Мутновских источников получена оценка 310°C, для Дачных – 260°C. Для Донного поля можно провести такую оценку, исходя из предположения об едином источнике глубинного флюида (Таран и др., 1991). Тогда температура кипения глубинного флюида Донного поля составляет 244°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование концентраций бора в жидкой фазе и конденсатах спонтанных газов из гидротермальных источников Мутновского геотермального района показало, они меняются в широких пределах. Так же и коэффициент распределения сильно меняется. Результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Сравнение результатов с экспериментальными данными позволило установить, что только для паро-водяной смеси из скважин Мутновской

ГЕО ЭС распределение бора соответствует равновесию газ-жидкость.

2. Для термальных источников концентрация бора в конденсате на порядки превышает равновесную при температуре кипения воды. Вероятно, это связано с отсутствием равновесия между перегретым паром и грунтовыми водами при их взаимодействии в термальных источниках.

3. Концентрация бора в газовой фазе контролируется равновесием газ-жидкость при кипении гидротермального раствора на глубине в пластовых условиях при высоких температурах и давлениях. Концентрация бора в воде источников определяется условиями разгрузки и теплосодержанием паровой фазы.

Коэффициент распределения бора между газовой и жидкой фазами в термальных источниках может служить геохимическим показателем теплосодержания паровой фазы, но для его использования необходимы дальнейшие исследования. Конденсаты из перегретых паровых струй являются важными индикаторами процессов, происходящих в недрах гидротермальных системах. Содержание в них других элементов следует интерпретировать не как следствие равновесий на поверхности, а как результат кипения гидротермального раствора при более высоких температуре и давлении.

Авторы выражают благодарность И.И. Черневу за содействие, А.Г. Николаевой за предоставление материалов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 06–05–65156) и ВНИИ “Физическая геохимия природных процессов”.

Список литературы

- Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П.* Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1976. С. 85–114.
- Николаева И.Ю., Бычков А.Ю.* Экспериментальное исследование форм переноса бора в парогазовой фазе // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Материалы совещания. Сыктывкар. 2005. С. 385–386.
- Озол А.А.* Осадочный и вулканогенно-осадочный рудогенез бора. М.: Наука, 1983. 205 с.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
- Селянгин О.Б.* Новое о вулкане Мутновский: строение, развитие, прогноз // Вулканология и сейсмология. 1993. № 1. С. 17–35.
- Стырикович М.А., Цхвирашвили Д.Г., Небиеридзе Д.П.* Исследование растворимости борной кислоты в насыщенном водяном паре // Докл.

- АН СССР. 1960. Т.134. № 3. С. 615-617.
- Таран Ю.А., Вакин Е.А., Пилипенко В.П., Рожков А.М.* Геохимические исследования в кратере вулкана Мутновский (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1991. № 5. С. 37-55.
- Чернев И.И.* Мутновское геотермальное месторождение: результаты эксплуатации, мониторинг основных параметров, оценка влияния реинъекции на добычные скважины. Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма // Петропавловск-Камчатский. "ОТТИСК". 2005. С. 106-116.
- Kestin J., Sengers J.V., Kamgar-Parsi B., Levelt Sengers J.M.H.* Thermophysical Properties of Fluid H₂O // Journal of Physical Chemical Reference Data. 1984. Vol.13. №. 1. P. 175-183.
- Kukuljan J.A., Alvarez J.L., Fernandez-Prini R.* Distribution of B(OH)₃ between water and steam at high temperatures // J. Chem. Thermodynamics. 1999. №. 31. P. 1511-1521.
- Moller P., Dulski P., Morteani G.* Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Larderello-Travale Geothermal Field, Tuscany (Central Italy) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. №. 2. P. 171-183.

BORON GAS-LIQUID DISTRIBUTION IN HIDROTERMAL SPRINGS OF MUTNOVSKI VOLCANO.

I.Yu. Nikolaeva, A.Yu. Bychkov

Moscow State University, Moscow, 119992

Sampling of gas and liquid phase of Mutnovski volcano thermal springs was lead for several thermal fields: Donnoe, North-Mutnovski and Dachnie, and also for two wells of Mutnovskaya plant. For a sampling from springs specially designed installation, for holes - a standard division for separation of vapor-water mixture was used. In tests have been certain a contents of a boron and sodium. On sodium the correction on pollution of a condensate by drops of a solution has been injected. Results have shown, that at sampling from holes the boron is reallocated in a separator, thus coefficients of allocation are close to experimentally certain at temperature of sampling. For thermal springs the contents of a boron in condensates essentially above balance and there is no in equilibrium with a liquid phase. Tall concentration of boron in gas are determined by boiling of a hydrothermal solution on the big depth with the separation of vapor and its arrival to a surface. In this case it is possible to use a boron concentrations in gas for an estimation of temperature of gas-liquid separation. For North-Mutnovski springs the calculation made 310°C, for Donnoe 260°C. It is possible to use boron gas-liquid distribution coefficient for an estimation of an enthalpy of deep-seated fluids.