Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVIII, вып. 2, 1965 г.

ЕСТЕСТВЕННОЕ РАЗУБОЖИВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД МАЦЕСТЫ

А. Н. Павлов

Как известно, минеральные воды Мацесты на значительную глубину разбавлены пресными водами метеорного происхождения. Основная масса пресных вод поступает в недра месторождения с северо-востока, из зоны хребтов Ахштырь, Ахун и Бытха, по системе открытых трещин и карстовых ходов. Процессы разбавления на Мацесте захватили водовмещающую толщу известняков до глубины примерно 900 *м*. Динамика этого процесса изучена весьма детально, а гидрохимия до сих пор недостаточно ясна и понятна.

Еще в 1936—1939 гг. А. Н. Бунеев обратил внимание на то, что при сопоставлении найденных количеств сульфатов с общей концентрацией воды наблюдалось следующее: чем больше минеральная вода разбавлена, чем меньше в ней сероводорода, тем меньше в ней сульфатов, и наоборот. А. Н. Бунеев высказал предположение, что уменьшение содержания сульфатов в минеральных водах при их разбавлении может быть объяснено или тем, что подмешивающиеся пресные воды совершенно бессульфатны или же тем, что после смешения вод восстановительные процессы приводят к дальнейшему образованию H_2S за счет этих сульфатов [1]. В настоящее время появилась возможность это предположение А. Н. Бунеева рассмотреть на более обширном фактическом материале.

Разбавление минеральных вод Мацесты пресными водами протекает как в восстановительной, так и окислительной обстановке. При этом могут образоваться три гидрохимические зоны: 1) слабо восстановительная; 2) нейтральная; 3) слабо окислительная. Образование этих зон при смешении вод отмечено в Хосте в 1959 г.

В 1953—1956 гг. в поселке Хоста две пробуренные глубокие скважины дали сильно минерализованную сероводородную воду хлоридно-натриевого типа (типа Мацесты). Одну из скважин закрыли наглухо, а вблизи другой (Т-1) пробурили две поглощающие скважины П-1 и П-2. Эти скважины глубиной 50 *м* пройдены в аллювиальных отложениях р. Хосты, представленных галечником с песчаным и песчано-глинистым заполнителем и небольшими прослоями чистого песка и глин. Забои скважин расположены в толще глинистых сланцев. В скважину П-1 в 1959 г. начали сбрасывать минеральную сероводородную воду, при этом наблюдался следующий дебит поглощения, *м*^{3}/*сутки*:

19/III	209,051
31/III	518,400
8/IV	740,448
11/IV	1062,720
15/IV	1252,800
18/IV	1728,000
3/V	1434,240

Из скважины П-2 5/V 1959 г. начался самоизлив и появилось 0,015 *г/л* H_2S. Через 30 *м* по аллювиальному потоку во второй поглощающей скважине фиксировали воду смешанного типа. При этом, если в первую поглощающую скважину сбрасывали воду с минерализацией 22,91 *г/л* и содержанием сероводорода 452 *мг/л*, то во второй скважине минерализация воды падала до 18,76 *г/л*, а сероводород исчезал вовсе. Это свидетельствует о формировании нейтральной физико-химической зоны. Несколько позже во второй поглощающей скважине обнаружили сероводород (15 *мг/л*) — появление слабо восстановительной зоны. При этом очевидно наличие и слабо окислительной зоны.

В табл. 1 приведены некоторые расчеты происходящего смешения. При расчете предполагалось, что разбавление от минерализации 22,91 до 18,76 *г/л* происходило в воде, не содержащей солей и газов, т. е. минеральная вода смешивается с полностью дегазированной дистиллированной водой. При этом естественно, что количество всех химических компонентов в смеси снижается в 1,22 раза (R — степень разбавления), т. е. пропорционально уменьшению минерализации. Отношение фактической концентрации того или иного компонента к расчетной (K — коэффициент реального смешения) характеризует его поведение при реальном смешении.

Таблица 1

Смешение минеральной воды с пресной в пос. Хоста

Состав минеральной воды, *г/л*	Скв. Т-1 с минеральной водой	Скв. П-2 с разбавленной минеральной водой	Расчетный состав смеси, $R = 1{,}22$ (на 27/ IV 1959 г.)	Коэффициент реального смешения K
$Na^+ + K^+$	7,1401	5,5398	5,850	0,95
Mg^{2+}	0,3477	0,2839	0,285	0,99
Ca^{2+}	1,0680	1,2280	0,880	1,39
HCO_3^-	0,7930	0,3111	0,650	0,48
SO_4^{2-}	0,0049	0,0247	0,004	6,17
Cl^-	13,4748	11,3472	11,050	1,03
Br^-	0,0780	0,0220	0,064	0,34
J^-	0,0079	0,0020	0,006	0,33
$H_2S_{общ}$	0,4500	0,0000	0,369	0,00
Общая минерализация	22,9144	18,7587		

Как показал подсчет, остаются неизменными относительные количества ионов натрия, магния, хлора, увеличивается количество ионов кальция и сульфат-ионов. При этом содержание кальция возрастает в 1,4 раза, а содержание сульфат-иона — в 6 раз. Значительно уменьшается HCO_3^-, Br^-, J^- и исчезает сероводород. Увеличение относительной концентрации иона Ca^{2+} можно объяснить привносом его пресными водами, уменьшение HCO_3^- — процессом обизвесткования вмещающих пород при смещении сульфидно-карбонатного равновесия; уменьшение йода и брома — сорбцией на органических коллоидах, содержащихся в аллювиальных отложениях. Сероводород окисляется до коллоидной серы и ионов $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

Подобный расчет сделан нами и для Мацестинского района по глубоким скважинам Т-1 и Т-2 и для скважин Т-1 и Т-2 в Хосте (табл. 2). Обогащение вод ионами SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и коллоидной серой, как правило, происходит одновременно с обеднением их сероводородом. При этом обогащение коллоидной серой и $S_2O_3^{2-}$ хорошо согласуется с уменьшением концен-

Состав минеральной воды, г/л	Мацеста									
	Скв. Т-1 1413—1507 м	Скв. Т-1 930—1200 м	Расчетный состав смеси 930—1200 м, $R = 1{,}09$	K	Скв. Т-1 702—800 м	Расчетный состав смеси 702—800 м, $R = 2{,}51$	K	Скв. Т-1 243—470 м	Расчетный состав смеси 243—470 м, $R = 4{,}13$	K
NH_4^+	0,019	0,018	0,018	1,02	0,008	0,008	1,00	0,005	0,005	1,00
$Na^+ + K^+$	7,994	7,166	7,310	0,98	3,205	3,170	1,01	1,863	1,930	0,97
Mg^{2+}	0,348	0,356	0,319	1,12	0,134	0,138	0,97	0,096	0,084	1,14
Ca^{2+}	1,281	1,084	1,170	0,92	0,510	0,510	1,00	0,357	0,310	1,15
HCO_3^-	0,590	0,554	0,541	1,02	0,462	0,235	1,96	0,359	0,143	2,50
HS^-	0,104	0,122	0,096	1,28	0,051	0,041	1,25	0,043	0,025	1,72
$S_2O_3^{2-}$	0,0005	0,0017	0,00046	3,7	0,0032	0,0002	16,00	0,0004	0,0001	4,00
SO_3^{2-}	—	0,0001	—	—	—	—	—	0,0001	—	—
SO_4^{2-}	0,012	0,013	0,011	1,18	0,017	0,005	3,4	0,001	0,003	0,33
Cl^-	15,154	13,552	13,850	0,98	5,879	6,030	0,97	3,499	3,68	0,95
Br^-	0,060	0,056	0,055	1,02	0,023	0,024	0,96	0,013	0,014	0,93
J^-	0,008	0,008	0,007	1,15	0,0034	0,0032	1,06	0,0016	0,0019	0,84
$CO_{2св}$	0,209	0,160	0,192	0,83	0,109	0,084	1,30	0,063	0,051	1,23
$CO_{2раст}$	0,132	0,093	0,120	0,74	—	0,052	—	—	0,032	—
$H_2S_{св}$	0,297	0,244	0,272	0,90	0,092	0,118	0,78	0,058	0,072	0,80
$H_2S_{общ}$	0,405	0,355	0,371	0,95	0,144	0,160	0,90	0,102	0,098	1,05
$H_2S_{раств}$	0,107	0,110	0,098	1,12	0,053	0,042	1,26	0,045	0,026	1,73
$S_{колл}$	0,001	0,0095	0,001	9,5	—	0,0004	—	0,0003	0,00027	1,10
H_2SiO_3	0,110	0,126	0,101	1,24	0,037	0,0436	0,84	0,021	0,026	0,78
Общая минерализация	25,90	23,07			10,33			6,260		

трации свободного сероводорода, а колебания концентраций SO_4^{2-} — с изменением общего H_2S.

В ряде случаев наблюдается увеличение количества общего сероводорода и одновременное уменьшение содержания иона SO_4^{2-}. Это, казалось бы, свидетельствует о наличии процессов сульфатредукции. Однако одновременное увеличение иона $S_2O_3^{2-}$ и коллоидной серы указывает на процесс окисления сероводорода. Как следует из подсчета атомарной серы, процесс смешения сопровождается значительными потерями серы (до 25%). Очевидно, коллоидной серы выделяется гораздо больше и она отлагается во вмещающих породах.

Таким образом, гидрохимический анализ процесса смешения пресных метеорных вод с сероводородными водами Мацесты показывает, что предположение А. Н. Бунеева о сульфатредукции не подтверждается.

Таблица 2

ми в Сочинском артезианском бассейне

Хоста										
Скв. Т-2 1647—1684 м	Скв. Т-2 932 м	Расчетный состав смеси 932 м, R = 1,47	K	Скв. Т-2 448—457 м	Расчетный состав смеси 448—457 м, R = 4,24	K	Скв. Т-1 2200 м	Скв. Т-1 1749—1827 м	Расчетный состав смеси 1749—1827 м, R = 1,05	K
0,025	0,016	0,017	0,88	0,006	0,006	1,00	0,018	0,018	0,017	1,06
8,707	5,925	5,920	1,00	2,016	2,060	0,97	7,085	6,725	6,720	1,00
0,350	0,266	0,237	1,12	0,086	0,083	1,05	0,341	0,338	0,323	1,04
1,338	0,918	0,911	1,00	0,334	0,315	1,06	1,145	1,104	1,040	1,06
0,581	0,431	0,395	1,09	0,376	0,137	2,75	0,586	0,611	0,560	1,09
0,120	0,122	0,082	1,50	0,047	0,028	1,68	0,111	0,095	1,060	0,90
0,001	0,0005	0,0005	1,00	0,0009	0,0002	4,50	0,0034	0,0005	0,0032	0,16
—	—	—	—	—	—	—	0,0002	0,0002	0,0002	1,00
0,026	0,009	0,018	0,50	0,0067	0,0061	1,10	0,008	0,026	0,008	3,25
16,344	11,121	1,100	1,00	3,679	3,860	0,95	13,485	12,850	12,800	1,00
0,065	0,042	0,044	0,96	0,015	0,015	1,00	0,052	0,042	0,049	0,86
0,0123	0,0087	0,0084	1,04	0,0014	0,0029	0,48	0,0075	0,0071	0,0071	1,00
0,104	0,089	0,071	1,25	0,074	0,025	2,96	0,191	0,210	0,182	1,15
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,272	0,192	0,185	1,04	0,068	0,064	1,06	0,288	0,267	0,274	0,97
0,345	0,318	0,233	1,36	0,116	0,081	1,44	0,402	0,364	0,382	0,95
0,073	0,126	0,050	2,50	0,048	0,017	2,82	0,115	0,096	0,108	0,89
0,0014	0,0013	0,0010	1,30	0,0016	0,0003	5,30	—	0,0008	—	—
0,053	0,0440	0,036	1,22	0,029	0,013	2,2	0,034	0,06	0,033	1,09
27,922	18,902			6,599			23,0	21,9		

Гидрохимический анализ процесса смешения не только подтверждает факт разрушения минеральных вод пресными, но позволяет подойти к количественной оценке этого разрушения.

Подсчитав степень разбавления для разных объектов, можно выделить участки и периоды наибольших и наименьших поступлений пресных вод в толщи месторождения. Это позволит ставить вопрос о регуляции месторождения, а также позволит уточнить наиболее водообильные зоны за контуром месторождения для водоснабжения.

Гидрохимические процессы обусловливают существенные изменения во вмещающих породах. Представление об этих изменениях дают водные и углекислые вытяжки из пород, а также изучение их минералогического состава. Гидрохимические коэффициенты, полученные в результате химического анализа водных вытяжек, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты химического анализа водных вытяжек из пород Сочинского артезианского бассейна

Район	Глубина, *м*	Порода	Процент встречаемости				Число образцов
			$r\frac{Na}{Cl}>1$	$r\frac{Ca}{Mg}>1$	$1<r\frac{Ca}{Mg}<10$	$r\frac{Ca}{Mg}>10$	
Мацесты	0—20	Мергели, глины, известняки	88	88	75	12	8
»	40—250	Известняки, мергели	82	60	75,5	21,5	65
»	430—900	Известняки	64,2	36	52	48	25
»	900—1490	»	35,6	43	7,15	92,85	14
Хосты	0—0	Мергели	25	50	100	0,0	4
»	665—1932	Известняки	100	86,3	100	0,0	7

Согласно В. А. Сулину, отношение $r\frac{Na}{Cl}>1$ свидетельствует о континентальном типе преобразования состава вод [6]. На Мацесте у поверхности значения этого коэффициента превышают единицу в 88% случаев, а на глубине 900—1490 *м* — лишь в 35,6% случаев. Аналогичная зависимость сохраняется для значений $r\frac{Ca}{Mg}>1$ и $1<r\frac{Ca}{Mg}<10$. Только для $r\frac{Ca}{Mg}>10$ имеет место обратная зависимость.

По-видимому, при смешении сероводородных минеральных вод Мацесты с пресными метеорными водами породы-коллекторы зоны смешения обогащаются сульфатами натрия. При этом величина коэффициента $r\frac{Ca}{Mg}$ определяется только ионом кальция, так как количество магния по всему разрезу заметно не меняется. Характерно, что количество иона хлора в породах-коллекторах по всему разрезу практически неизменно, даже в различных породах, известняках и мергелях. Количество иона натрия по разрезу также заметно не изменяется. Обогащены им только более глинистые породы — мергели.

В то же время концентрация иона SO_4^{2-} колеблется. Это можно объяснить только тем, что ион SO_4^{2-} — компонент химически неустойчивый: в одном случае он может образоваться за счет окисления сероводорода, а в другом — восстанавливаться. В первом случае породы будут обогащены ионом SO_4^{2-}, во втором — обеднены им.

Минеральные воды Мацесты, залегающие глубже зоны разбавления, наиболее обогащены H_2S, поскольку привнос кислорода извне отсутствует. В зоне разбавления, наоборот, происходит медленное, но постоянное разрушение сероводорода минеральной воды. Воды медленно обогащаются коллоидной серой, а также ионами $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, которые постепенно могут мигрировать в породу.

Если принять точку зрения А. Н. Бунеева о сульфатредукции в зоне смешения, то распределение сульфат-иона в породах-коллекторах должно быть либо одинаковым по всему разрезу, либо обратным, т. е. наиболее обеднены сульфатами должны быть породы от поверхности до глубины 900 *м*, что противоречит приводимым фактам, полученным в последние годы.

Выводы

Гидрогеологический анализ процесса смешения сероводородных минеральных вод Хосто-Мацестинского месторождения с пресными метеорными водами подводит к выводам генетического характера.

Толщи известняков верхней юры и мела на определенном этапе геологического развития района были промыты пресными метеорными водами с образованием карстовых емкостей [5]. Одновременно произошло резкое обеднение толщ седиментационными солями. Далее карстовые емкости загрузились минеральной водой. Сами известняки обогатить эту воду солями не могли, так как наблюдаемый солевой комплекс в породах-коллекторах является эпигенетичным и определен химическим составом находящихся в них вод. Известняки вновь обогатились NaCl по всему разрезу в одних и тех же пределах, так как гидрохимический тип вод по всей толще оказался одинаков. Обогащение же пород сульфат-ионами произошло неравномерно, ввиду неравномерного распространения его в водах. В низах толщи, глубже 900 *м*, воды обеднены ионом SO_4^{2-}. В зоне опреснения воды и породы обогащаются ионом SO_4^{2-} за счет окисления сероводорода.

Как показал анализ водных вытяжек и вод, вмещающие толщи известняков не могут обогащать солями находящуюся в них воду. Следовательно, солевой состав минеральных вод формируется где-то на более глубоких горизонтах. Можно предполагать, что формирование солевого состава минеральных вод Мацесты происходит при смешении богатых сульфатами вод с водами бессульфатными и бескислородными. При этом богатые сульфатами воды должны иметь существенно хлоридный состав, так как иначе полученная смесь не может быть охарактеризована коэффициентом $r\frac{Na}{Cl} < 1$. Такой водой может быть морская вода, которая смешивается с бессульфатными водами юрских терригенных толщ, богатых, по-видимому, метаном и органическими продуктами.

Выдвинутое предположение может быть увязано с некоторыми существующими гипотезами о генезисе сероводородных вод Мацесты [3, 4, 7]. Современная связь минеральных вод с водами Черного моря предполагалась еще В. П. Шишокиным [7], а возможность поступления вод из юрских терригенных толщ допускалась Ф. А. Макаренко [4]. По-видимому, формирование минеральных вод Мацестинского месторождения шло и идет всеми тремя путями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бунеев А. Н. К проблеме происхождения минеральных вод Мацесты. Тр. ЛГГП АН СССР, т. II, 1949.

2. Огильви А. Н. О гидрогеологических условиях происхождения мацестинских минеральных вод и об их каптаже. Сб. «Курорт Мацеста», Сочи, 1928.

3. Овчинников А. М. Условия формирования мацестинских сероводородных вод. Тр. ЛГГП АН СССР, т. II, 1949.

4. Макаренко Ф. А. О генезисе сероводородных вод Мацесты. Тр. ЛГГП АН СССР, т. II, 1949.

5. Пастушенко Ю. Н. Погребенный карст верхнеюрских и меловых известняков Сочи-Сухумского района и его гидрогеологическое значение. Мат. IV конф. младших научных сотрудников и аспирантов ЛГГП АН СССР. Изд-во АН СССР, 1959.

6. Сулин В. А. Условия образования, основа классификации и состав природных вод. Ч. I. Изд-во АН СССР, 1948.

7. Шишокин В. П. Аналитические и графические методы исследования равновесных сложных систем. Центр. лаб. физ.-хим. анализа АН СССР, т. III, вып. 1, 1926.