ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА

Journal of Mining Institute

Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Влияние вторичного минералообразования на показания Na-K-геотермометра на примере гидротермальной системы Долины гейзеров (Кроноцкий заповедник, Камчатка)

А.В.СЕРГЕЕВА[1]✉, **А.В.КИРЮХИН**[1, 2], **О.О.УСАЧЕВА**[1], **Т.В.РЫЧКОВА**[1], **Е.В.КАРТАШЕВА**[1], **М.А.НАЗАРОВА**[1], **А.А.КУЗЬМИНА**[1]

[1] *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*

[2] *Кроноцкий государственный биосферный заповедник, Елизово, Россия*

Как цитировать эту статью: Сергеева А.В., Кирюхин А.В., Усачева О.О., Рычкова Т.В., Карташева Е.В., Назарова М.А., Кузьмина А.А. Влияние вторичного минералообразования на показания Na-K-геотермометра на примере гидротермальной системы Долины гейзеров (Кроноцкий заповедник, Камчатка) // Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540. EDN BMBZHP

Аннотация. Температура в продуктивном геотермальном резервуаре Долины гейзеров (Камчатка), рассчитанная по полевошпатовому Na-K-геотермометру, устойчиво повышается в течение последних 10 лет в среднем с 165 до 235 °С, что приближается к показателям гидротермального взрыва пароводяной смеси. Для анализа химических геотермометров использовано TOUGHREACT-моделирование, с помощью которого на одноэлементной модели воспроизведены ранее известный Na-K полевошпатовый геотермометр и получены новые формулы для трех Na-K-геотермометров: цеолитового, смектитового и на основе вулканического стекла. Химическая история 1968-2018 гг. по хлор-иону, который рассматривается в качестве инертного трассера геофильтрационных процессов, показывает, что после 2007 г. в гейзерный резервуар поступает значительное количество инфильтрационных вод (их массовая доля оценивается от 5 до 15 %). Предполагается, что повышенные показания Na-K полевошпатового геотермометра в последние годы не отражают возрастание температуры в гейзерном резервуаре, а являются эффектом разбавления смектитовыми водами.

Ключевые слова: TOUGHREACT-моделирование; Долина гейзеров; геотермометры; цеолиты; монтмориллонит; геотермальный резервуар; вулканическое стекло

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Научного и технологического исследовательского совета Японии в рамках научного проекта РФФИ № 21-55-50003 ЯФ_а «Магматический фракинг и флюидные потоки в вулканических структурах» и НИР ИВиС ДВО РАН по теме № FWEW-2019-0002 «Тепломассоперенос и сейсмичность в гидротермальных, магматических и геофлюидных системах, термогидродинамическое-геохимическое-геомеханическое моделирование (TOUGH2, TOUGHREACT, C-FRAC), приложения для оценки геотермальных ресурсов и прогноза землетрясений».

Поступила: 13.04.2022 ***Принята: 13.02.2023*** ***Онлайн: 22.06.2023*** ***Опубликована: 28.08.2023***

Введение. Термогидродинамическое состояние геофлюидных резервуаров определяется температурой, давлением и насыщением газовой фазы. Эти параметры являются основными, из них могут быть рассчитаны все остальные параметры теплоносителя – энтальпия, вязкость, плотность жидкой и газовой фаз и др. При поиске, разведке и анализе условий эксплуатации геотермальных месторождений широко применяются геохимические термометры, которые позволяют оценить температуру продуктивного геотермального резервуара по химическому составу теплоносителя без проведения буровых работ и прямых измерений температуры в скважинах. Например, оценка температуры формирования Пятигорского месторождения минеральных вод показала два температурных диапазона их образования – для вод с содовым составом и с преобладанием сульфата натрия [1]. С использованием Na-Li- и Mg-Li-геотермометров, которые разработаны для оценки температур пластовых вод осадочных бассейнов, в том числе нефтяных, в диапазоне до 300-340 °С,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

проведена оценка температуры генерации флюидов грязевых вулканов Азербайджана [2]. Исследование условий формирования Ульского термального источника, расположенного на Охотоморском побережье (Хабаровский край), выполненное с использованием геотермометрии, позволило оценить глубину (около 1-2 км) и температуру (не более 80 °С) циркуляции вод [3]. В Киргизии в результате применения Na-K-геотермометров в исследовании более двух десятков термальных и холодных минеральных вод, локализованных в северном и юго-западном Тянь-Шане, определено, что они формируются под влиянием местных температурных градиентов, без эндогенного источника тепла [4]. С помощью геотермометрии исследованы термальные источники Таджикистана в Памире и предгорьях Тянь-Шаня и показано, что воды формировались при температуре до 240 °С [5, 6]. Окинская гидротермальная система, расположенная в Восточном Саяне, которую связывают с проявлением базальтового вулканизма, исследована с применением ряда геотермометров [7]. Проблема корректности оценки температуры по геотермометрам в связи со смешением затронута при исследовании азотных термальных вод провинции Цзянси (Китай) и показано, что Na-K-геотермометр менее чувствителен к влиянию грунтовых и метеорных вод, чем SiO_2-геотермометр [8]. С помощью геотермометрии было проведено исследование условий формирования Таватумских азотных термальных вод, локализованных на Охотоморском побережье Магаданской области [9]. В целом геотермометрия используется совместно с изотопией для определения условий формирования вод различного генезиса, при этом существует проблема корректности применения геотермометров, на которую исследователи обращают внимание.

Метод химических геотермометров основан на использовании зависимости констант химических равновесий между флюидом и вмещающими горными породами [10]. Для геотермальных резервуаров с температурой выше 150 °С наиболее широко применяется натрий-калиевый геотермометр $t(\text{Na-K}) = \dfrac{855,6}{\lg\left[C(\text{Na}^+)/C(\text{K}^+)\right] + 0,8573} - 273,15$ [11], действие которого основано на полевошпатовых равновесиях, и достаточно хорошо апробированный на разбуренных геотермальных месторождениях. Также применяется геотермометр вида $t(\text{Na-K}) = \dfrac{1217}{\lg\left[C(\text{Na}^+)/C(\text{K}^+)\right] + 1,438} - 273,15$ [12].

Проверка условия $T > 150$ °С, если бурение скважин для прямого измерения температуры заведомо невозможно, является нетривиальной и актуальной задачей в Долине гейзеров Кроноцкого государственного биосферного заповедника, где буровые работы запрещены действующим законодательством. Решение этой задачи имеет важное значение для обеспечения безопасности туристской инфраструктуры в Долине гейзеров, которую ежегодно посещает около 6000 человек с тенденцией к увеличению посещаемости. Температура, рассчитанная по полевошпатовому Na-K-геотермометру, устойчиво повышается в течение последних 10 лет в среднем с 165 до 235 °С [13]. Повышение температуры в двухфазном геотермальном резервуаре означает одновременное повышение давления с 7 до ~31 бар, что может привести к разрушению верхнего относительного водоупора мощностью до 10-20 м и гидротермальному взрыву в эпицентре гейзерного резервуара по аналогии с катастрофическим обвалом 2007 г. и селевым потоком 2014 г., явившимися следствием гидротермальной активности [14, 15].

При геохимической оценке температуры геотермальных резервуаров используются два подхода. Согласно первому, температура определяется по соотношению элементов в растворе. Часто используется соотношение концентраций натрия и калия, содержание кремнезема в растворе, соотношение Na-K-Ca и ряд других функций, связывающих концентрации элементов и температуру, причем предпочтение отдается наиболее простым в использовании математическим выражениям. Популярным является Na-K-геотермометр, выведенный для равновесий вод с полевыми шпатами, который удобен тем, что позволяет избавиться от эффектов разбавления, а из-за большой распространенности полевых шпатов может применяться в широком спектре гидрогеологических условий.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

Ограничения, накладываемые на геотермометры, связаны с достижением равновесия воды и породообразующих минералов. Например, классические выражения для Na-K-геотермометров определены для равновесия полевых шпатов и термальных вод [10], а при изменении минерального состава вмещающих пород, как это происходит в геотермальных резервуарах, оценка температуры может стать некорректной. Второй подход в оценке температуры основан на подборе минерального состава, равновесного с химическим составом воды. Этот подход с минимизацией индексов насыщения осуществлен с использованием, например, программы iGeoT [16].

В 1969-2003 гг. Na-K-геотермометр в Долине гейзеров показывал медленное снижение температуры резервуара со скоростью 0,3-0,9 °С/год при диапазоне 165-185 °С. После гигантского оползня 3 июня 2007 г. медленный убывающий тренд сменился быстрым возрастанием температуры со скоростью 4,2-5 °С/год, а диапазон температур сместился в сторону более высоких значений – 180-230 °С (рис.1). Подъем температуры в гейзерном резервуаре может иметь две независимые причины. Первая возможная причина связана с магматической активностью вулкана Кихпиныч. В пользу этой гипотезы свидетельствует активизация вулкана, подробно рассмотренная в работе [17]. Активность Кихпиныча представляется маловероятной причиной повышения геохимической температуры, так как вулканические газы должны были вызвать понижение pH и повышение содержания хлора в водах, чего не наблюдалось. Вторая возможная причина связана с некорректным применением полевошпатового Na-K геохимического термометра в условиях наличия иных минеральных фаз, способных к ионному обмену с участием катионов, в том числе с натрием и калием.

В ходе переработки вмещающих пород и в результате активных минералообразующих процессов формируется целый спектр вторичных минералов, среди которых интерес представляют способные к ионному обмену с участием натрия и калия. В зависимости от условий (pH, состава раствора) в местах высокотемпературных разгрузок формируются цеолитовые минералы, такие как морденит, стильбит, гейландит и клиноптилолит [18, 19], либо слоистые силикаты группы смектита, чаще всего монтмориллонита [20, 21], и ряд других отложений [22, 23]. Цеолиты тяготеют к щелочным средам, а монтмориллонит формируется в слабокислых и близнейтральных условиях [24]. Наряду с монтмориллонитом на термальных полях формируется и каолинит, но из-за его слабой способности к собственно ионному обмену в данной работе он не рассматривается. Кроме того, для каолинита благоприятны кислые и слабокислые среды, практически не отвечающие условиям разгрузок гейзеров [19, 20].

Цеолиты относятся к каркасным силикатам, в структуре которых имеются каналы и полости, достаточные для ионного обмена с катионами натрия и калия, присутствующими в растворе. У слоистых силикатов катионы, расположенные в межслоевом пространстве, так же легко обмениваются на катионы контактирующего раствора. При этом в природе и цеолиты, и смектитовые

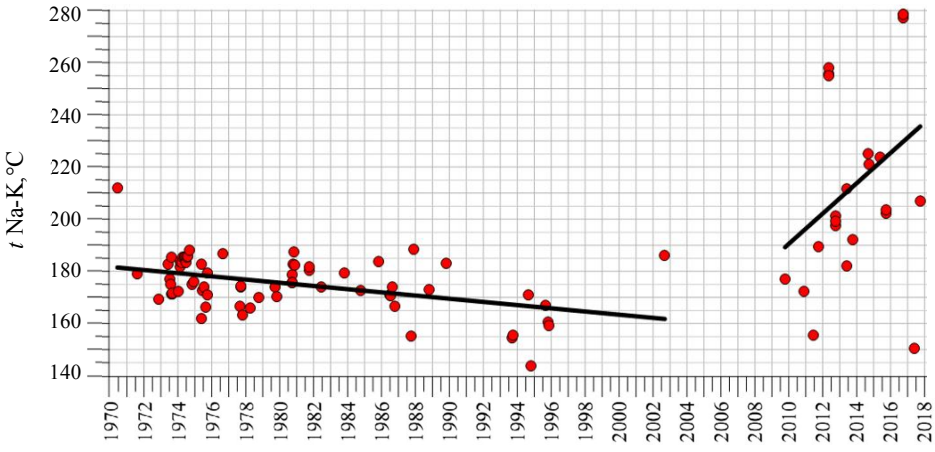


Рис.1. Изменение расчетной температуры по полевошпатовому Na-K-геотермометру [11, 25] в Долине гейзеров за 1969-2016 гг. для гейзера Великан [14]

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

минералы обычно мелкодисперсны, легко диспергируются и образуют взвесь. Поэтому равновесие с растворами по катионам натрия и калия для цеолитовых и монтмориллонитовых минералов достигается сравнительно быстро.

Высокая скорость ионного обмена в клиноптилолите отмечается в ряде работ [26, 27], рассматриваются кинетические параметры и факторы, определяющие механизм и скорость ионообменных процессов [28, 29]. Природные цеолиты представляются оптимальным материалом для практического применения, например, в производстве катализаторов ряда промышленных процессов и сорбентов [30]. Так, модифицирование цеолитизированных туфов, содержащих морденит и клиноптилолит, позволило получить катализаторы для трансформации легких нефтяных фракций [31].

Очистка сточных вод от радионуклидов и других загрязнителей на предприятиях горно-добывающей, горно-перерабатывающей и атомной промышленностей возможна с использованием цеолитовых сорбентов [32, 33]. На накопление в почвах тяжелых металлов оказывают влияние ионообменные процессы [34, 35], они же учитываются при захоронении радиоактивных отходов [36, 37].

Обменные характеристики монтмориллонита связаны с его способностью набухать, что принимают во внимание при разработке и освоении нефтяных коллекторов [38]. Актуальность всестороннего исследования подтверждается работами по аналитическому контролю содержания нефтепродуктов [39-41]. Монтмориллонит – перспективный катионообменник с быстрой кинетикой [42, 43] – представляет собой слоистый силикат, ионообменные свойства которого обусловлены гетеровалентными замещениями в металлокислородных сетках [44, 45] и пространственной организацией глинистых частиц [46]. Монтмориллонит активно образуется на термальных полях современных гидротермальных систем [20], где в сложно меняющихся динамичных условиях принимает участие в обменных взаимодействиях с контактирующими растворами [10, 47]. С высокодисперсными цеолитами и монтмориллонитом равновесие по катионам достигается за период от нескольких десятков минут до суток, а для полевых шпатов это время составляет от сотен до десятков тысяч лет и более [10]. Поэтому можно предположить, что воды, контактирующие с толщей селевых отложений, вторичных минералов в гейзерном резервуаре или зонах инфильтрации поверхностных вод, сравнительно быстро принимают соотношения натрия и калия, которые характерны для монтмориллонита или цеолитов [10, 18, 48].

Вулканическое стекло, присутствующее в составе вмещающих пород гейзерного резервуара, характеризуется широкими вариациями состава. Оно сравнительно легко растворяется, особенно в щелочных средах, метастабильно относительно перехода в кристаллические фазы, поэтому может оказывать значительное влияние на состав контактирующих с ним вод [18].

Катастрофические процессы в Долине гейзеров 2007 и 2014 гг. привели к частичному разрушению верхнего водоупора, созданию инфильтрационных окон и подтоплению каналов гейзеров, что вызвало значительный приток инфильтрационных поверхностных вод в продуктивный гейзерный резервуар [49], что также необходимо учитывать при выборе расчетных геотермометров.

Гидрогеологическая стратификация и минералогический состав продуктивного гейзерного резервуара. Район исследования характеризуется аккумулятивным вулканическим типом рельефа, формирование которого связано в основном с накоплением вулканогенных отложений. Наиболее древние нижне-среднеплейстоценовые эффузивно-пирокластические толщи вскрыты в основном в бортах депрессий и кальдер, а молодые верхнеплейстоценовые и голоценовые слагают обширные плато, а также стратовулканы, шлаковые конусы, экструзивные купола. Район р. Гейзерная сложен вулканогенно-осадочной толщей, представляющей собой сложное чередование прослоев туфобрекчий, агломератовых, псаммитовых и алевропелитовых туфов. Широким распространением пользуются уплотненные обломочные пемзы. Вулканогенно-осадочная толща во многих местах прорвана разновозрастными экструзиями андезитов и андезито-дацитов, с которыми связаны короткие лавовые потоки [50, 51].

Четвертичные толщи относительно рыхлой пирокластики и продукты их размыва, заполняющие депрессии, имеют мощность 1 км и более и обладают довольно хорошими коллекторскими свойствами, что создает предпосылки для формирования в этих отложениях пластовых скоплений

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

термальных вод [52]. Основная масса гидротерм выходит из коренных обнажений слаболитифицированных пемзовых псефитовых и агломератовых туфов дацитов гейзерной и устьевой пачек. Слабая проницаемость псефитовых туфов гейзерной и устьевой пачек, препятствующая интенсивному внедрению холодных поверхностных вод, является одним из важных геолого-структурных факторов формирования и деятельности высокотемпературной гидротермальной системы Долины гейзеров. Верхняя часть разреза гейзерной и устьевой пачек сложена в том числе тонкообломочными разновидностями туфов, коэффициенты поровой проницаемости которых, как правило, на два порядка ниже, чем у псефитовых туфов. Они служат верхним водоупором и способствуют лучшей гидроизоляции водовмещающих горизонтов [50].

Продуктивный гейзерный резервуар сформирован в результате последовательной серии трубок гидротермальных взрывов с последующим химическим растворением/суффозией центральных гейзерных каналов и самозапечатыванием вторичными гидротермальными минералами периферических частей и кровли (верхний водоупор) [14], приток глубинного теплоносителя приурочен к каналам/дайкам. Верхний относительный водоупор является продуктом гидротермальной переработки исходных пород.

В работе [13] показано, что в пачке Гейзерной (grn), вскрытой обвалом 2007 г., распространены как гидротермально измененные, так и неизмененные алевропелитовые витрокластические и псаммито-псефитовые пемзовые с включением лито- и кристаллокластов, при этом гидротермальным преобразованиям подвержены в первую очередь вулканическое стекло и пемзокласты, доля которых в исходном минералогическом составе является значительной.

В центральной части кальдеры Узон, на левом берегу р. Шумной (г. Белая), расположена сложенная пемзами экструзия Q_3, практически не затронутая гидротермальными преобразованиями. Ее состав, выраженный через содержания полевых шпатов и кварца, следующий: 44 мас.% $NaAlSi_3O_8$, 29 % SiO_2, 15 % $KAlSi_3O_8$, 12 % $CaAlSi_2O_8$. Минеральный состав, по данным рентгенофазового анализа, соответствует элементному составу, а именно преобладанию полевых шпатов и вулканического стекла.

Методы. *Исходные данные для TOUGHREACT-моделирования, сборка модели*. Минеральный состав гейзеритов исследовался в ходе мониторинга температуры и цикличности извержений гейзеров с помощью логгеров. Логгер представляет собой небольшой металлический цилиндр, длиной около 10 и диаметром 1 см, погружающийся в изучаемую среду и записывающий показания в течение нескольких месяцев. За полгода работы логгер успевает покрыться тонким слоем гейзеритовых отложений, достаточным для исследования минерального состава, при этом *не страдают уникальные гейзеритовые постройки*, а в распоряжение исследователей попадают актуальные данные по минеральному составу гейзеритов.

Минеральный состав исследован методами рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограммы записаны с помощью рентгеновского дифрактометра MaxXRD 7000 (Shimadzu) в диапазоне 6-65 °2θ с шагом 0,05-0,1 °2θ, скорость сканирования 1-2 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 3-6 с. Полуколичественный состав отложений был исследован с помощью рентгеновской флуориметрии на спектрометре S4 Pioneer (BrukerAXS). Все исследования были выполнены на базе Аналитического центра Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Ранее было обнаружено, что гейзеритовые плащи имеют преимущественно кварц-опал-цеолитовый состав с различным соотношением минеральных компонентов [19]. На дифрактограммах отложений логгеров фиксируется интенсивное гало, отвечающее аморфным фазам с малой областью когерентного рассеяния (рис.2). Исследование состава отложений на логгерах за 2018-2021 гг. показало, что хорошо окристаллизованные осадки 2018 г. постепенно становятся все более аморфными, и к 2021 г. степень кристалличности становится очень низкой (рис.2). Параллельно со снижением кристалличности меняется и состав отложений, доминирующей фазой становится аморфный гидратированный кремнезем, а не цеолиты. К такому эффекту может приводить снижение pH, уменьшение концентрации кремнезема и алюминия в термальных растворах и снижение температуры. Известно, что щелочная среда благоприятна для кристаллизации цеолитов, так как с ростом pH возрастает скорость их кристаллизации. Понижения температуры не наблюдалось, разгрузка при извержении гейзеров происходила и происходит при 100 °C.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

На дифрактограммах присутствуют размытые рефлексы, которые могут принадлежать таким цеолитам, как морденит, гейландит, клиноптилолит и, возможно, стильбит. У них близкие дифрактограммы, и в случае преобладания аморфной компоненты уширенные рефлексы накладываются друг на друга и затрудняют прецизионную идентификацию.

Для моделирования в программном комплексе TOUGHREACT-EOS2 [53, 54] создана одноэлементная модель, концепция которой представлена на рис.3. Начальные условия: давление 60 бар, температура 210 °С, парциальное давление CO_2 задано нулевым. Материальные свойства в модели определены следующим образом: плотность 2700 кг/м^3; пористость 0,1; проницаемость 10^{-12} м^2; теплопроводность 2 Вт/(м·°С); теплоемкость 850 Дж/(кг·°С). Удельный расход воды соответствует продуктивному гейзерному резервуару, состав воды отвечает каноническому, взятому для гейзера Великан (табл.1). Минералы вмещающих пород: стекло*3 $Na_{0,97}Ca_{0,016}K_{0,005}Mg_{0,0015}Si_{2,99}Al_{1,01}O_8$; смектит-Na Na_x[Al, Mg, Fe]$_2$[Si_4O_{10}](OH)$_2$; смектит-K K_x[Al, Mg, Fe]$_2$[Si_4O_{10}](OH)$_2$; смектит-Ca Ca_x[Al, Mg, Fe]$_2$[Si_4O_{10}](OH)$_2$; альбит $NaAlSi_3O_8$; микроклин $KAlSi_3O_8$; анортит $CaAl_2Si_2O_8$; опал $SiO_2 \cdot nH_2O$; морденит $[Na_2, Ca, K_2]_4[Al_8Si_{40}]O_{96} \cdot 28H_2O$; клиноптилолит $Ca_3[Si_{30}Al_6]O_{72} \cdot 20H_2O$.

Модель представляет собой куб со стороной 100 м (рис.3) с проточной циркуляцией, постоянный расход 5,8 кг/с. Проточная циркуляция определена водоотбором из заданной на модели скважины с одновременной инжекцией в элемент модели постоянного расхода воды с заданной энтальпией (приток глубинного теплоносителя или инфильтрационных вод). Заданное время моделирования 1000 лет.

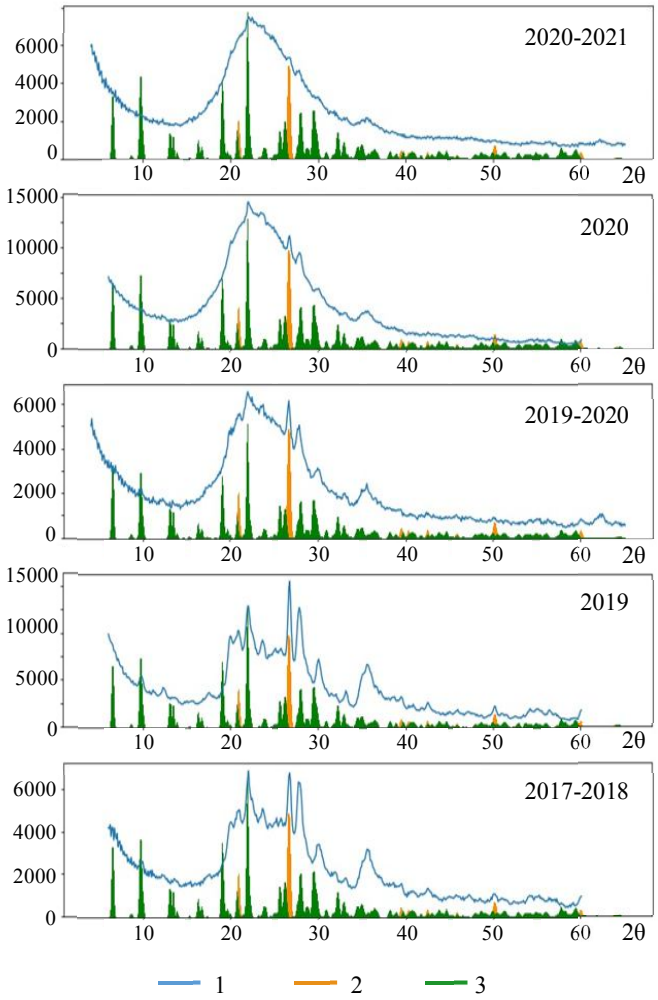


Рис.2. Отложения гейзера Великан, полученные в 2017-2021 гг.
1 – минеральные отложения; 2 – кварц; 3 – цеолит

Таблица 1

Состав воды, близкий составу гейзера Великан (pH = 8)

Компонент	Концентрация	
	моль/кг H_2O	мг/л
NH_4^+	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	1
Na^+	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$	605
K^+	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	47
Ca^{2+}	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	22
SiO_2	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	300
AlO_2^-	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$2{,}46 \cdot 10^{-2}$	872
SO_4^{2-}	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	161
HCO_3^-	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$	88

Результаты TOUGHREACT-моделирования. *Вывод уравнений Na-K-геотермометров для различных минералов.* При обработке результатов TOUGHREACT-моделирования предполагается, что ионное произведение или константа ионного обмена отвечают аррениусовской зависимости от температуры T: $K(T) = A_{exp}(-\Delta G/RT)$, где A – множитель, не зависящий от температуры; ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе обратимого процесса; R – универсальная газовая постоянная.

В ходе моделирования при различных значениях энтальпии (притока глубинного теплоносителя или инфильтрационных вод) получен состав раствора, равновесный с заданным набором минералов при температурах диапазона 25-250 °С. Данные моделирования равновесного состава

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

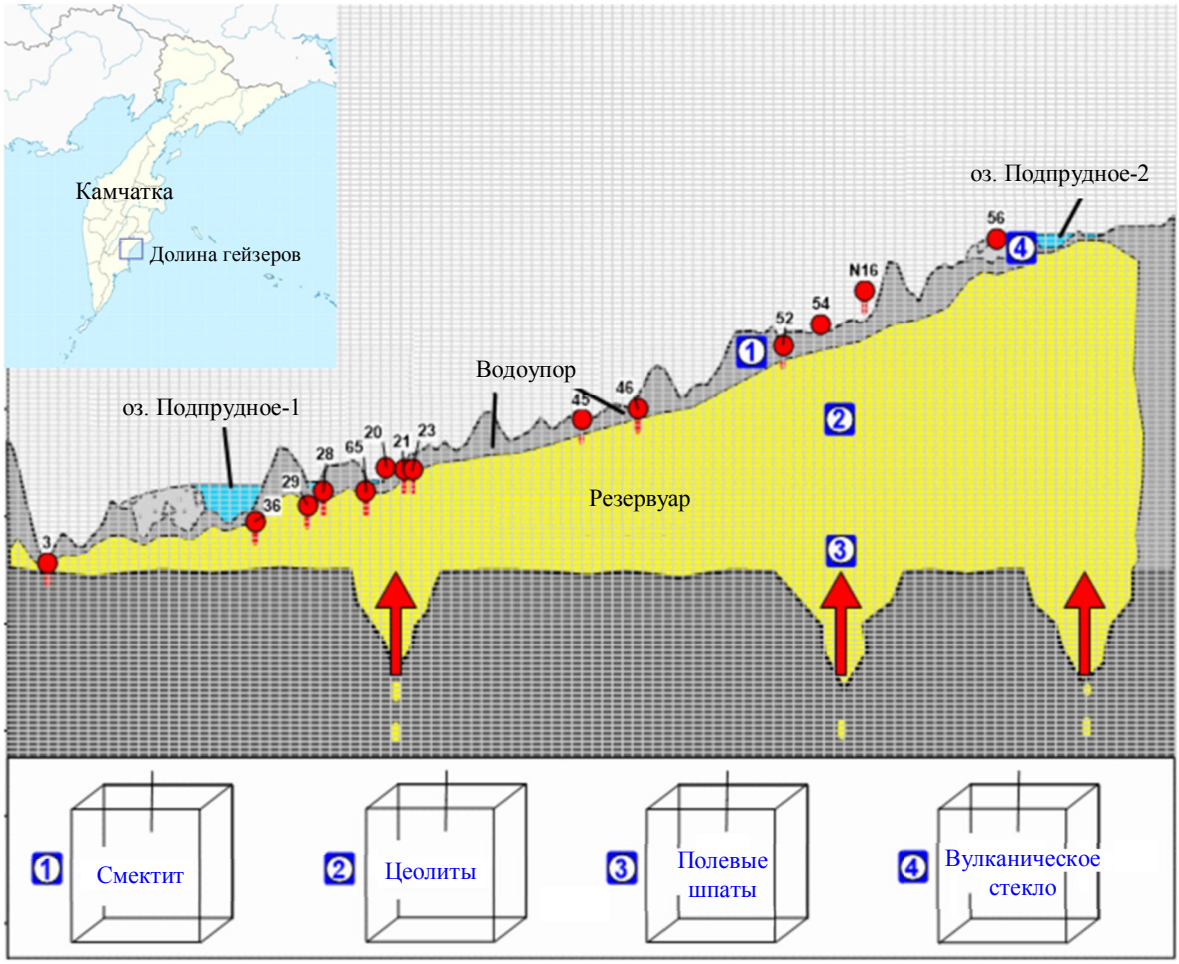


Рис.3. Одноэлементная модель, имитирующая фрагмент гейзерного резервуара в зонах с различным минеральным составом [55]

1 – K-монтмориллонит + Na-монтмориллонит + Ca-монтмориллонит; 2 – морденит + клиноптилолит (clinopt/10); 3 – полевой шпат + альбит высокий + альбит низкий; 4 – вулканическое стекло (glass3); на врезке показана локализация Долины гейзеров на территории Камчатки

вод преобразовывались в координаты $1000/T$ и $\lg(C_i/C_j)$, где C_i и C_j – концентрации соответствующих компонентов раствора в массовых или молярных единицах (г/л, мг/л, ppm, моль/л и др.).

Линеаризованные участки полученных графиков описывались уравнением вида $y = A + Bx$, где $y = \lg(C_i/C_j)$; $x = 1000/(t + 273{,}15)$, из которого выводили уравнение геотермометра

$$t = \frac{1000B}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] - A} - 273{,}15\,.$$

В ходе моделирования получены данные по составу растворов, где концентрации выражены в моль/л. Для перехода к массовым содержаниям требуется умножение на молярную массу, а для пересчета соотношения C_i/C_j из молярных в массовые единицы требуется умножить эту величину на коэффициент Mr_i/Mr_j, где Mr_i и Mr_j – молярные массы компонентов i и j. Коэффициент пересчета соотношения концентраций натрия и калия из молярных единиц в массовые составляет 23/39. Для удобства в уравнениях и на графиках указаны единицы измерения концентраций натрия и калия.

В табл.2 представлены результаты моделирования взаимодействия вода – порода для вторичных минералов при неизменном исходном составе воды и постоянном расходе, значения коэффициентов A и B и температурные диапазоны линейных или близких к линейным участкам.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

Таблица 2

Коэффициенты уравнения геотермометра $t = \frac{1000B}{\lg\left[C(Na^+)/C(K^+)\right] - A} - 273{,}15$ **для различных минералов**

Минеральная ассоциация	Температурный диапазон, °С	Коэффициенты	
		A (для ppm)	*B*
Альбит, анортит, микроклин	25-250	–1,683	1,239
Стекло	25-125	0,961	0,037
	125-250	1,034	0,0085
Монтмориллонит	25-125	–1,267	0,612
Цеолиты (морденит, гейландит, клиноптилолит)	25-125	1,151	–0,012
	125-250	1,949	–0,349

Система K-полевой шпат + альбит низкий + вода (T4_REACT_Feldspar). В качестве исходных фаз были взяты K-полевой шпат и низкий альбит в равных объемных долях, причем добавление высокотемпературной модификации альбита не меняло общую картину. Время моделирования составляло 1000 лет, на каждом шаге моделирования принималось химическое равновесие вода – порода.

Полевошпатовый геотермометр, полученный в ходе моделирования, близок к каноническому уравнению Фурнье [12, 56] и дает согласованные с ним результаты. Диапазон, в котором меняется соотношение Na/K, достаточно велик, около 2,5-300, и это позволяет определять температуру по содержанию катионов. Высокие соотношения характерны для низких температур, и наоборот. Поэтому применение полевошпатового геотермометра для случаев, когда натрий поглощается и соотношение *C*(Na)/*C*(K) понижается, приводит к кажущемуся разогреву геотермального резервуара (рис.4) [57].

Уравнение полевошпатового геотермометра следующее:

$$t = \frac{1239}{\lg\left[C(Na^+)/C(K^+)\right] + 1{,}683} - 273{,}15 \text{ ppm}.$$

Система стекло (glass3) + вода (TR_T_glass3_#9). В качестве исходных фаз было взято только вулканическое стекло glass3. Время моделирования составляло 1000 лет, на каждом шаге принималось локальное химическое равновесие вода – порода.

В ходе моделирования было обнаружено растворение стекла, при этом логарифм соотношения *C*(Na)/*C*(K) менялся незначительно, в пределах 1,28-1,32 моль/л (рис.5), поэтому практическое использование геотермометра на основе вулканического стекла затруднено. В диапазоне 125-250 °С уравнение геотермометра имеет следующий вид:

$$t = \frac{8{,}5}{\lg\left[C(Na^+)/C(K^+)\right] - 1{,}034} - 273{,}15 \text{ ppm};$$

в диапазоне 25-125 °С

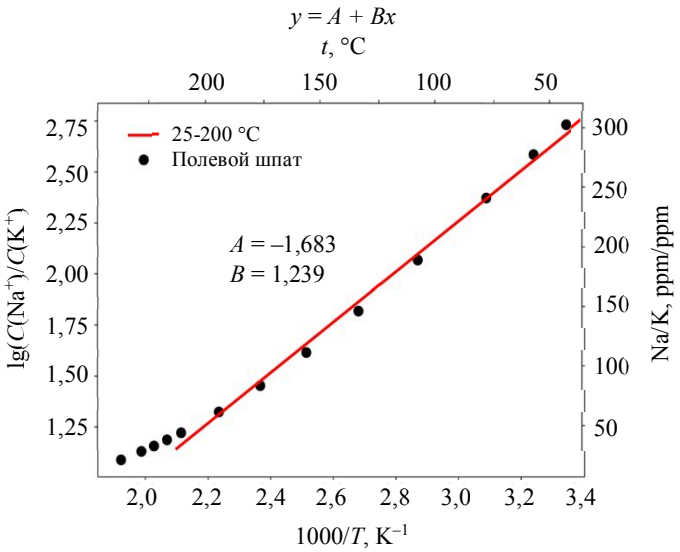


Рис.4. Аррениусовская зависимость для соотношения натрия и калия в случае равновесия термальных вод с полевыми шпатами

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

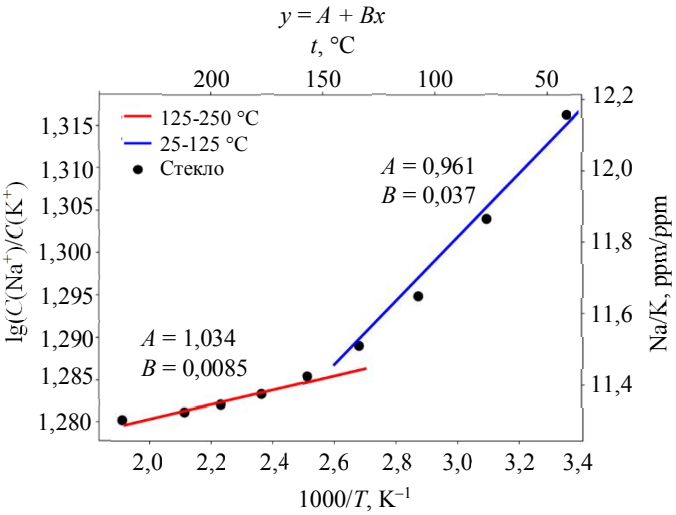


Рис.5. Два линейных участка в аррениусовских координатах, отвечающие температурной зависимости соотношения концентраций натрия и калия для стекла

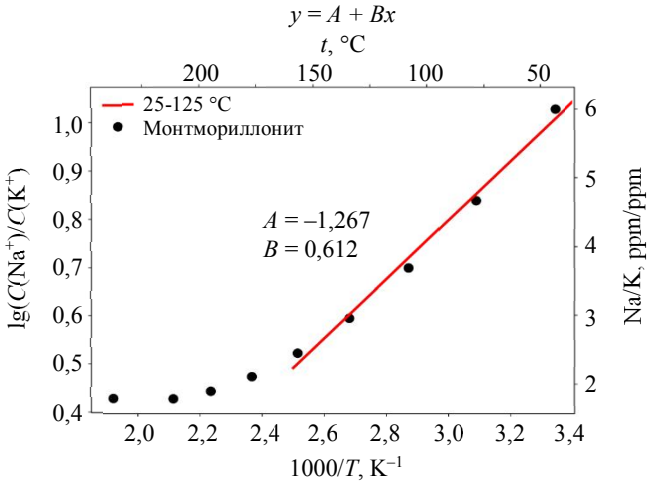


Рис.6. Линейный участок соотношения концентраций натрия и калия для равновесия монтмориллонита с термальными водами

$$t = \frac{37}{\lg\left[C\left(Na^+\right)/C\left(K^+\right)\right] - 0{,}961} - 273{,}15 \text{ ppm}.$$

Растворение стекла поддерживает концентрацию элементов на определенном уровне, поэтому применение полевошпатовых Na-K-геотермометров приводит к ошибочным оценкам.

Если к полевошпатовому стеклу добавляются кристаллические полевые шпаты, альбит, анортит и микроклин, то стекло растворяется и перекристаллизовывается в соответствующие минералы, и уравнение Na-K-геотермометра получается близким уравнению Фурнье. Однако по-прежнему в ходе растворения стекла соотношение C(Na)/C(K) меняется слабо, в пределах 11-12,2 (для ppm) для широкого температурного интервала, поэтому присутствие стекла вызывает кажущийся разогрев геотермального резервуара и может приводить к значительным ошибкам в определении температуры.

Система K-монтмориллонит + Na-монтмориллонит + Ca-монтмориллонит + + вода (TR_T_mont_Ca_#9). В качестве исходных фаз были взяты фазы K-монтмориллонит (montmor-k), Na-монтмориллонит (montmor-na), Ca-монтмориллонит (montmor-ca). Объемные доли всех трех минералов были равны и составляли 1/3. Заданное время моделирования 1000 лет, на каждом шаге принималось локальное химическое равновесие вода – порода.

Соотношение Na/K плохо линеаризуется в аррениусовских координатах и меняется в малом диапазоне 1,5-6 (для ppm). Высокое значение соотношения характерно для низкой температуры, и наоборот. На графике (рис.6) удается выделить линейный участок в диапазоне температур 25-125 °C. Малый диапазон изменения соотношения и низкое относительное содержание натрия не позволяют использовать полевошпатовый Na-K-геотермометр для оценки температур в случае смектитового контроля соотношения натрия и калия. В диапазоне 25-150 °C уравнение геотермометра принимает следующий вид:

$$t = \frac{612}{\lg\left[C\left(Na^+\right)/C\left(K^+\right)\right] + 1{,}267} - 273{,}15 \text{ (для ppm)}.$$

На термальных полях Камчатки монтмориллонит преимущественно натрий-кальциевый, равновесные с ним воды характеризуются невысоким соотношением C(Na)/C(K), поэтому использование полевошпатового геотермометра приводит к кажущемуся значительному разогреву геотермального резервуара. В грязеводных котлах современных термальных полей Камчатки со слабокислыми и близнейтральными водами при условии доминирования монтмориллонита

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

наблюдается смектитовый контроль соотношения концентраций натрия и калия, при котором они лежат в рассчитанных пределах 1,5-6 (для ppm) [58].

Система морденит + клиноптилолит (clinopt/10) + вода (+/– гейландит) (Mor_Heu_no_Fels_#9). В качестве начальных фаз были взяты морденит (доля 0,3), клиноптилолит (clinopt/10, доля 0,3) и аморфный SiO_2 (доля 0,4). Опал задан химически равновесным с термальной водой, для цеолитов кинетическая константа растворения задана в диапазоне 10^{-15}-10^{-18}, а кинетическая константа осаждения принимала значения 10^{-19}-10^{-20}, энергия активации 58 кДж/моль. Время моделирования 1000 лет.

По результатам моделирования в условиях геотермального резервуара и щелочной среды клиноптилолит и гейландит осаждаются с высокой скоростью, по ним быстро достигается насыщение, а морденит незначительно растворяется. Поэтому для получения нужных зависимостей варьировали кинетические параметры, такие как скорость осаждения и растворения для морденита, гейландита и клиноптилолита. Обнаружено, что соотношение концентраций натрия и калия в значительной степени определяется скоростью осаждения цеолитов. Важно то, что соотношение концентраций натрия и калия меняется в пределах 13-20 (для ppm) в диапазоне температур 25-250 °С. Линеаризация соотношений в аррениусовских координатах показана на графике (рис.7) – более крутой высокотемпературный и пологий низкотемпературный участки.

Уравнение цеолитового геотермометра для высоких температур 150-250 °С:

$$t = \frac{-349}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na^+}\right)/C\left(\mathrm{K^+}\right)\right] - 1{,}949} - 273{,}15 \text{ (для ppm);}$$

для температур 25-150 °С уравнение геотермометра имеет следующий вид:

$$t = \frac{-12}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na^+}\right)/C\left(\mathrm{K^+}\right)\right] - 1{,}151} - 273{,}15 \text{ (для ppm).}$$

Отмечается низкое соотношение натрия и калия для вод, контактирующих с цеолитами, поэтому расчет по уравнению для полевых шпатов приводит к завышенным температурам.

Обсуждение. Исследование гейзеритовых отложений гейзера Великан показывает формирование аморфных цеолитов в ассоциации с опалом и кварцем. Наблюдение за составом отложений отмечает снижение их кристалличности за 2018-2021 гг., которое может быть связано с некоторым понижением pH термального раствора. В целом pH разгружающихся растворов высокий, щелочной (8-9) и благоприятен для формирования цеолитов. В то же время прогретые грунты Долины гейзеров имеют состав, сходный с составом прогретых грунтов других термальных полей Камчатки, и содержат монтмориллонит, который кристаллизуется в близнейтральных и слабокислых растворах. Такая среда формируется при взаимодействии поровых растворов грунтов с кислородом воздуха, на дневной поверхности кристаллизуются

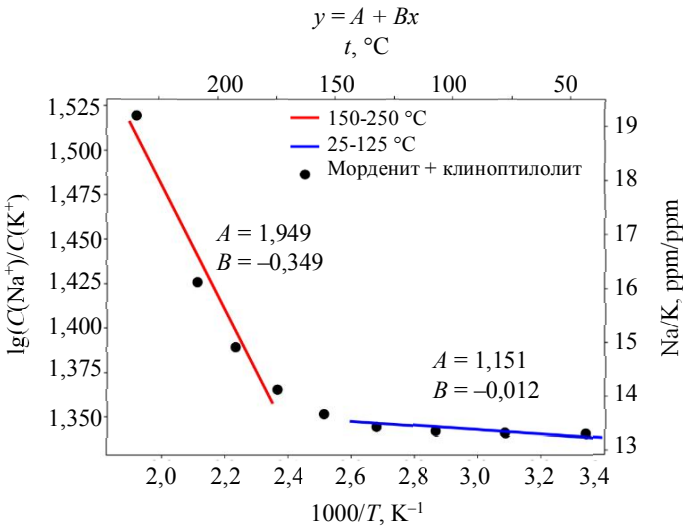


Рис.7. Линейные участки в аррениусовских координатах для соотношения натрия и калия в зависимости от температуры для морденита и клиноптилолита

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

ажурные солевые отложения, ассоциированные обычно со слоистыми силикатами, в том числе с монтмориллонитом.

Вулканическое стекло оказывает значительное влияние на показания геотермометров благодаря хорошей растворимости по сравнению с другими минералами ассоциаций. В щелочных средах растворимость силикатных стекол возрастает на несколько порядков, вследствие этого влияние стекла на соотношение Na/K в природных резервуарах с щелочными растворами оказывается значительным. Кроме того, при растворении стекла соотношение Na/K по результатам моделирования составляет 11-12,2 в диапазоне температур 25-250 °С, по полевошпатовому геотермометру это температура находится в пределах 170-180 °С.

Смектит избирательно поглощает натрий, и по результатам моделирования соотношение натрия и калия снижается до 1,5-6 в интервале температур 25-250 °С. Оценка температуры резервуара по Na-K-геотермометру для вод, пришедших в равновесие со смектитовыми минералами, дает завышенные значения, поэтому влияние смектита на Na-K-геотермометр весьма заметно и выражается в кажущемся разогреве резервуара. Однако применение смектитового геотермометра для определения температур разгрузок на термальных полях, в грязевых и грязеводных котлах, поровых растворах прогретых грунтов и парогазовых струях при условии доминирования монтмориллонита показывает хорошее согласие расчетной и измеренной в ходе пробоотбора температуры. Поэтому применение смектитового геотермометра правомерно на термальных полях при условии монтмориллонитового контроля соотношения натрия и калия.

Цеолиты действуют подобно монтмориллониту, понижая соотношение натрия и калия до диапазона 13-19 в интервале температур 25-250 °С, что по полевошпатовому геотермометру отвечает температурам 140-170 °С. Чувствительность геотермометра к температуре зависит от абсолютного значения параметра B, с уменьшением этого параметра чувствительность геотермометра снижается. Поэтому геотермометры на основе цеолитов и вулканического стекла наименее чувствительны к температуре. Затем идет монтмориллонитовый геотермометр, который ограниченно применяется в рамках термальных полей, а наиболее чувствителен полевошпатовый геотермометр.

По результатам TOUGHREACT-моделирования выведены уравнения Na-K-геотермометров для равновесий термальных растворов с полевыми шпатами, монтмориллонитом, цеолитами и вулканическим стеклом. Оба класса вторичных минералов способны к быстрому катионному обмену с контактирующими растворами, что может вызвать сбой в показаниях полевошпатового Na-K-геотермометра. Учет взаимодействия термальных вод и вторичных минералов, обладающих ионообменными свойствами, показал, что цеолиты и монтмориллонит могут влиять на показания полевошпатового геотермометра посредством контроля соотношения натрия и калия в растворе. Минералы этих групп снижают соотношение $C(Na^+)/C(K^+)$, благодаря чему расчет температуры резервуара дает завышенные значения. Сбой в показаниях Na-K-геотермометра, вызванный контактом с ионообменными минералами, происходит практически мгновенно, в течение нескольких десятков минут, в то же время равновесие с полевыми шпатами достигается значительно медленнее, на него требуются годы.

Вулканическое стекло в щелочных термальных растворах сравнительно быстро растворяется и благодаря этому также способно контролировать соотношение натрия и калия в растворе. Вызванные растворением стекла сбои полевошпатового геотермометра показывают завышенную температуру в резервуаре.

Уравнение полевошпатового геотермометра для диапазона 25-200 °С по результатам моделирования имеет следующий вид:

$$t = \frac{1239}{\lg\left[C\left(Na^+\right)/C\left(K^+\right)\right] + 1{,}683} - 273{,}15 \text{ (для ppm)};$$

уравнение геотермометра на основе вулканического стекла в диапазоне 125-200 °С

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 526-540
© А.В.Сергеева, А.В.Кирюхин, О.О.Усачева, Т.В.Рычкова, Е.В.Карташева, М.А.Назарова, А.А.Кузьмина, 2023

$$t = \frac{8{,}5}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] - 1{,}034} - 273{,}15 \text{ (для ppm)},$$

в диапазоне 25-125 °C $t = \frac{37}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] - 0{,}961} - 273{,}15$ (для ppm);

уравнение для смектитового геотермометра в диапазоне 25-150 °C

$$t = \frac{612}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] + 1{,}267} - 273{,}15 \text{ (для ppm)};$$

уравнения цеолитового геотермометра для высоких температур (150-250 °C)

$$t = \frac{-349}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] - 1{,}949} - 273{,}15 \text{ (для ppm)},$$

для 25-150 °C $t = \frac{-12}{\lg\left[C\left(\mathrm{Na}^+\right)/C\left(\mathrm{K}^+\right)\right] - 1{,}151} - 273{,}15$ (для ppm).

История изменения химического состава гейзеров 1968-2020 гг. показывает тренд понижения концентрации хлор-иона [14, 46], который объясняется следующими причинами: уменьшением притока глубинного теплоносителя из-за тренда понижения концентрации хлор-иона 1,1 ppm/год с начальной концентрации 900 ppm в 1969-2003 гг.; дополнительным разбавлением за счет притока инфильтрационных вод из р. Гейзерная, начиная с катастрофического обвала 2007 г. (понижение концентрации хлор-иона до 780 ppm в среднем по гейзеру Великан).

Если использовать хлор-ион как инертный трассер геофильтрационных процессов и принять концентрацию хлор-иона в родительском флюиде C_p = 810 ppm на 2002 г. [14], концентрацию хлор-иона в р. Гейзерной C_r = 100 ppm при диапазоне от 43 до 167 ppm [59], долю инфильтрационных вод в разгрузке гейзеров можно оценить следующим образом:

$$X = (C_\mathrm{p} - C)/(C_\mathrm{p} - C_r).$$

Это соотношение показывает, что доля инфильтрационной воды (являющейся наиболее вероятно «смектитовой водой») оценивается в 5 %. Если же за концентрацию хлор-иона в родительском флюиде принять величину C_p = 900 ppm [52], то оцениваемая доля инфильтрационных вод возрастает до 15 %. Возможно ли, исходя из этого, комплексирование двух Na-K-геотермометров: глубинного полевошпатового и инфильтрационного – смектитового? Вероятно, это возможно, но на модели с распределенными параметрами (ненулевой размерности), учитывающей одновременно притоки как глубинного теплоносителя (родительский флюид), так и инфильтрационных вод.

Заключение. С использованием TOUGHREACT-моделирования на одноэлементной модели (нулевой размерности) для гидрогеологических условий гейзерного резервуара (Долина гейзеров, Камчатка) воспроизведены ранее известный Na-K полевошпатовый геотермометр [11, 25] и получены новые формулы для трех Na-K-геотермометров: цеолитового, смектитового и на основе вулканического стекла. С практической точки зрения использование представленной модели и полученных уравнений геотермометров дает уточнение прогноза катастрофических событий, а также оценку их геохимических последствий.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Установлено, что при взаимодействии термальной воды с вулканическим стеклом соотношение Na/K варьирует в пределах 11-12,2 (для ppm), для смектита это соотношение лежит в пределах 1,5-6 (для ppm), для цеолитов – 13-19 (для ppm) в температурном диапазоне 25-250 °С. Наиболее широкий диапазон отмечается для полевых шпатов, для которых соотношение Na/K составляет 6-300 (для ppm).

За 2010-2018 гг. для вод гейзеров соотношения $C(Na^+)/C(K^+)$ лежат в пределах 5-15 (для ppm), верхняя граница диапазона отвечает полевошпатовому геотермометру с температурой 160-180 °С и соответствует состоянию резервуара, фиксировавшемуся до схода селевых потоков. Значения с пониженным соотношением натрия и калия приближаются к смектитовым водам с температурой 5-50 °С. Ситуация отвечает контакту вод, разгружающихся на поверхность в виде гейзерных фонтанов, с прогретыми грунтами, сложенными смектитом, при котором соотношение Na/K понижается. Вероятно, смектитовыми водами и вызваны искажения в показаниях полевошпатового геотермометра, когда наблюдались заметные выбросы значений температуры резервуара выше 160-180 °С.

Химическая история по хлор-иону, который рассматривается в качестве инертного трассера геофильтрационных процессов, показывает, что после 2007 г. в гейзерный резервуар поступает значительное количество инфильтрационной воды, массовая доля которой оценивается в 5-15 %. Наиболее вероятно, что это смектитовая вода, сформированная в результате химического взаимодействия речной воды из р. Гейзерная с гидротермально измененными (смектиты) породами верхнего относительного водоупора (см. рис.3).

Таким образом, показания Na-K полевошпатового геотермометра [11, 25] до 260-280 °С в последние годы (см. рис.1) могут являться отражением эффекта разбавления смектитовыми водами. Для оценки истинной температуры в гейзерном резервуаре необходимо применение термогидродинамических-химических моделей с распределенными параметрами. Такое моделирование является задачей дальнейших исследований.

Авторы признательны младшему научному сотруднику лаборатории тепломассопереноса Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН Н.Б.Журавлеву за помощь в полевых исследованиях и обсуждении материала, сотрудникам Кроноцкого государственного биосферного заповедника П.И.Шпиленок, Д.М.Паничевой, Е.Л.Субботиной за помощь в подготовке и проведении полевых работ на территории Долины гейзеров и кальдеры Узон.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бондарева Г.Л.* Оценка температурных условий формирования минеральных вод Пятигорского месторождения // Разведка и охрана недр. 2011. № 3. С. 40-42.

2. *Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. и др.* Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 3-29. DOI: 10.7868/S0024497X15010036

3. *Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонова Н.А. и др.* Геохимия и условия формирования Ульского термального источника (Охотоморское побережье, Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 2. С. 73-85. DOI: 10.30911/0207-4028-2019-38-2-73-85

4. *Челноков Г.А., Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С. и др.* Новые данные о газовом составе и геотермии минеральных вод Киргизии // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием. Улан-Удэ: Бурятский научный центр СО РАН, 2020. С. 111-113. DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-111-113

5. *Киреева Т.А., Салихов Ф.С., Бычков А.Ю., Харитонова Н.А.* Новые данные по микроэлементному и изотопному составу термальных источников Таджикистана // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Улан-Удэ: Бурятский научный центр СО РАН, 2018. С. 292-295. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-292-295

6. *Киреева Т.А., Салихов Ф.С., Бычков А.Ю., Харитонова Н.А.* Химический состав вод и условия формирования некоторых термальных источников Таджикистана // Геохимия. 2020. Т. 65. № 4. С. 379-391. DOI: 10.31857/S0016752520030061

7. *Бадминов П.С., Иванов А.В., Писарский Б.И., Оргильянов А.И.* Окинская гидротермальная система (Восточный Саян) // Вулканология и сейсмология. 2013. № 4. С. 27-39. DOI: 10.7868/S0203030613040020

8. *Зиппа Е.В., Гусева Н.В., Сунь Чж., Чень Г.* Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров // Успехи современного естествознания. 2019. № 10. С. 52-57. DOI: 10.17513/use.37213

9. *Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонова Н.А.* Новые изотопно-геохимические данные по Таватумским термальным водам (Магаданская область) // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 5. С. 104-114. DOI: 10.30911/0207-4028-2021-40-5-104-114

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

10. *Алексеев В.А.* Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами. М.: ГЕОС, 2002. 246 с.

11. *Truesdell A.H., Jones B.F.* WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters // Journal of Research of the U.S. Geological Survey. 1974. Vol. 2. № 2. P. 233-248.

12. *Fournier R.O., Potter II R.W.* Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1979. Vol. 43. Iss. 9. P. 1543-1550. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90147-9

13. *Фролова Ю.В., Гвоздева И.П., Чернов М.С., Кузнецов Н.П.* Инженерно-геологические аспекты гидротермальных преобразований туфогенных пород Долины гейзеров (полуостров Камчатка) // Инженерная геология. 2015. № 6. С. 30-42.

14. *Кирюхин А.В.* Геотермофлюидомеханика гидротермальных, вулканических и углеводородных систем. СПб: Эко-Вектор Ай-Пи, 2020. 431 с.

15. *Kiryukhin A., Sugrobov V., Sonnenthal E.* Geysers Valley CO_2 Cycling Geological Engine (Kamchatka, Russia) // Geofluids. 2018. Vol. 2018. № 1963618. P. 1-16. DOI: 10.1155/2018/1963618

16. *Spycher N., Peiffer L., Sonnenthal E.L. et al.* Integrated multicomponent solute geothermometry // Geothermics. 2014. Vol. 51. P. 113-123. DOI: 10.1016/j.geothermics.2013.10.012

17. *Кугаенко Ю.А., Салтыков В.А., Горбатиков А.В., Степанова М.Ю.* Развитие модели района Узон-Гейзерной вулкано-тектонической депрессии и вулкана Кихпиныч (Камчатка) по результатам совместного анализа данных микросейсмического зондирования и локальной геодинамической активности // Физика Земли. 2015. № 3. С. 89-101. DOI: 10.7868/S0002333715030096

18. *Кирюхин А.В., Рычкова Т.В., Сергеева А.В.* Моделирование условий формирования проницаемых каналов гейзеров в районах кислого вулканизма // Вулканология и сейсмология. 2020. № 2. С. 3-16. DOI: 10.31857/S0203030620020030

19. *Sergeeva A., Kiryukhin A.* Secondary minerals in the geyserites of the Geysers Valley (Kamchatka) // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 98. № 08019. P. 1-5. DOI: 10.1051/e3sconf/20199808019

20. *Sergeeva A.V., Denisov D.K., Nazarova M.A.* Clay mineral assemblages in recent thermal anomalies of Southern Kamchatka // Russian Geology and Geophysics. 2019. Vol. 60. № 11. P. 1267-1277. DOI: 10.15372/RGG2019090

21. *Semenkov I.N., Klink G.V., Lebedeva M.P. et al.* The variability of soils and vegetation of hydrothermal fields in the Valley of Geysers at Kamchatka Peninsula // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. Iss. 1. № 11077. DOI: 10.1038/s41598-021-90712-7

22. *Судариков С.М.* Моделирование геохимических процессов в зоне субмаринной разгрузки гидротермальных растворов // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 284-291. DOI: 10.18454/PMI.2017.3.284

23. *Sudarikov S., Petrov V., Narkevsky E. et al.* In-Situ Study Methods Used in the Discovery of Sites of Modern Hydrothermal Ore Formation on the Mid-Atlantic Ridge // Minerals. 2022. Vol. 12. Iss. 10. № 1219. DOI: 10.3390/min12101219

24. *Сергеева А.В., Житова Е.С., Нуждаев А.А., Назарова М.А.* Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология. 2022. № 1. С. 39-53. DOI: 10.31857/S0203030621060092

25. *Truesdell A.H., Fournier R.O.* Calculation of Deep Temperatures in Geothermal Systems from the Chemistry of Boiling Spring Waters of Mixed Origin // Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, May, 1975. Vol. 1. P. 837-844.

26. *Тамуна Б., Хамизов Р.Х., Бавижев М.Д., Конов М.А.* Влияние СВЧ-обработки клиноптилолита на его ионообменные кинетические свойства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 803-812.

27. *Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В.* Ионный перенос в клиноптилолите. Благовещенск: Изд-во Благовещенского государственного педагогического университета, 2007. 113 с.

28. *Колесникова Л.Г.* Ионный обмен в цеолитах // Проблемы экологии Верхнего Приамурья. 2012. Т. 14. С. 12-45.

29. *Колесникова Л.Г., Филиппова Т.С., Ключевская Т.Г.* Состав и термодинамические параметры ионного обмена цеолитов Вангинского месторождения Амурской области // Проблемы экологии Верхнего Приамурья. 2009. Т. 11. С. 23-41.

30. *Шкуренко Г.Ю.* Ионообменные свойства природного гейландита: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2004. 16 с.

31. *Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н. и др.* Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и модернита в реакции гидроизомеризации *н*-гексана // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9-10. С. 98-102.

32. *Размахнин К.К., Милютин В.В., Хатькова А.Н.* Геоэкологические аспекты использования природных цеолитов // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019. Т. 2. №. 4. С. 246-255. DOI: 10.33764/2618-981X-2019-2-4-246-255

33. *Хатькова А.Н.* Перспективы использования цеолитов для повышения промышленной и экологической безопасности на объектах промышленности России // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: Материалы XX Международной научно-практической конференции. Чита: Забайкальский государственный университет, 2020. Ч. I. С. 7-15.

34. *Везенцев А.И., Добродомова Е.В., Перистая Л.Ф. и др.* Минералогический состав глины Сергиевского месторождения как сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов // Вода: химия и экология. 2012. № 10 (52). С. 78-84.

35. *Сарапулова Г.И.* Геохимический подход в оценке воздействия техногенных объектов на почвы // Записки Горного института. 2020. Т. 243. С. 388-392. DOI: 10.31897/PMI.2020.3.388

36. *Ерзова В.А., Румынин В.Г., Никуленков А.М. и др.* Прогноз миграции радионуклидов в подземных водах в зоне влияния строительного дренажа Ленинградской АЭС-2 // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 194-211. DOI: 10.31897/PMI.2022.27

37. *Дашко Р.Э., Лохматиков Г.А.* Комплексная оценка безопасности захоронения радиоактивных отходов в глинистых породах (на примере Санкт-Петербургского региона) // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 10-1. С. 66-76. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_101_0_66

38. *Palyanitsina A.N., Sukhikh A.S.* Peculiarities of assessing the reservoir propties of clayish reservoirs depending on the water of reservoir pressure maintenance system properties // Journal of Applied Engineering Science. 2020. Vol. 18. Iss. 1. P. 10-14. DOI: 10.5937/jaes18-24544

39. *Пашкевич М.А., Быкова М.В.* Исследование возможности повышения точности измерений при установлении уровня загрязнения почв нефтепродуктами // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 4. С. 67-86. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_4_0_67

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

40. *Mustafaev A.S., Popova A.N., Sukhomlinov V.S.* A New Technique of Eliminating the Actual Plasma Background When Calibrating Emission Spectrometers with a CCD Recording System // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. Iss. 6. № 2896. DOI: 10.3390/app12062896

41. *Popova A.N., Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S.* A New Intensity Adjustment Technique of Emission Spectral Analysis When Measured at the Upper Limit of the Dynamic Range of Charge-Coupled Devices // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. Iss. 13. № 6575. DOI: 10.3390/app12136575

42. *El-Batouti M., Sadek O.M., Assaad F.F.* Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 259. № 2. P. 223-227. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00173-X

43. *Inoue A., Minato H.* Ca-K Exchange Reaction and Interstratification in Montmorillonite // Clays and Clay Minerals. 1979. Vol. 27. Iss. 6. P. 393-401. DOI: 10.1346/CCMN.1979.0270601

44. *Fletcher P., Sposito G.* The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite // Clay Minerals. 1989. Vol. 24. № 2. P. 375-391. DOI: 10.1180/claymin.1989.024.2.14

45. *Shainberg I., Alperovitch N.I., Keren R.* Charge Density and Na-K-Ca Exchange on Smectites // Clays and Clay Minerals. 1987. Vol. 35. Iss. 1. P. 68-73. DOI: 10.1346/CCMN.1987.0350109

46. *Tournassat C., Bizi M., Braibant G., Crouzet C.* Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 364. Iss. 2. P. 443-454. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.039

47. *Di Xu, Xiang Zhou, Xiangke Wang.* Adsorption and desorption of Ni^{2+} on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences // Applied Clay Science. 2008. Vol. 39. Iss. 3-4. P. 133-141. DOI: 10.1016/j.clay.2007.05.006

48. *Таран Ю.А., Рябинин Г.В., Покровский Б.Г. и др.* Минеральные воды Авачинской депрессии, Камчатка // Вестник Камчатской региональной ассоциации «Учебно-научный центр». Серия: Науки о Земле. 2021. Вып. 50. № 2. С. 22-39. DOI: 10.31431/1816-5524-2021-2-50-22-39

49. *Kiryukhin A.V., Rychkova T.V., Dubrovskaya I.K.* Hydrothermal system in Geysers Valley (Kamchatka) and triggers of the Giant landslide // Applied Geochemistry. 2012. Vol. 27. P. 1753-1766.

50. *Белоусов В.И., Гриб Е.Н., Леонов В.Л.* Геологические позиции гидротермальных систем Долины Гейзеров и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. 1983. № 1. С. 65-79.

51. *Калинин Д.Ф., Егоров А.С., Большакова Н.В.* Потенциальная нефтегазоносность Западно-Камчатского побережья и ее связь со структурно-тектоническим строением Охотоморского региона по геофизическим данным // Вестник Камчатской региональной ассоциации «Учебно-научный центр». Серия: Науки о Земле. 2022. Вып. 53. № 1. С. 59-75. DOI: 10.31431/1816-5524-2022-1-53-59-75

52. *Белоусов В.И., Сугробов В.М.* Геологическая и гидрогеотермическая обстановка геотермальных районов и гидротермальных систем Камчатки // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: Изд-во Дальневосточного научного центра АН СССР, 1976. С. 5-22.

53. *Tianfu Xu, Sonnenthal E., Spycher N., Pruess K.* TOUGHREACT – A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO_2 geological sequestration // Computers & Geosciences. 2006. Vol. 32. Iss. 2. P. 145-165. DOI: 10.1016/j.cageo.2005.06.014

54. *Шулюпин А.Н.* Неустойчивость течения в добычной скважине на месторождении парогидротерм // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 551-555. DOI: 10.18454/PMI.2016.4.551

55. *Сергеева А.В., Кирюхин А.В., Усачева О.О. и др.* Влияние вторичных минералов на показания Na-K геотермометра на примере гидротермальной системы Долины Гейзеров (Кроноцкий заповедник, Камчатка) // Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 2022. С. 90-94.

56. *Fournier R.O.* Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering // Geothermal Systems. Principle and Case Histories. Hoboken: John Wiley & Sons, 1981. P. 109-143.

57. *Fournier R.O., Truesdell A.H.* Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. // Geothermics. 1970. Vol. 2. Part 1. P. 529-535. DOI: 10.1016/0375-6505(70)90051-9

58. *Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нуждаев А.А.* Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2016. № 3. С. 41-56. DOI: 10.7868/S0203030616030044

59. *Kiryukhin A.V., Polyakov A.Y., Zhuravlev N.B. et al.* Dynamics of natural discharge of the hydrothermal system and geyser eruption regime in the Valley of Geysers, Kamchatka // Applied Geochemistry. 2022. Vol. 136. № 105166. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.105166

***Авторы*: А.В.Сергеева**, *канд. хим. наук, старший научный сотрудник, anastavalers@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5127-347X* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*), **А.В.Кирюхин,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, старший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-5468-1452* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*; *Кроноцкий государственный биосферный заповедник, Елизово, Россия*), **О.О.Усачева,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-0781-3448* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*), **Т.В.Рычкова,** *канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-6844-8771* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*), **Е.В.Карташева,** *заведующий Аналитическим центром, https://orcid.org/0000-0002-0518-7412* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*), **М.А.Назарова,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-6839-6599* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*), **А.А.Кузьмина,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-1428-6447* (*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0