

Таблица 2.

Теплофизические свойства воды в состоянии насыщения [1]			
T_K	P_s МПа	ρ_s кг/м ³	C_{ps} кДж/(кг К)
293.15	0.0023	998.203	4.185
313.15	0.0074	992.162	4.179
333.15	0.0200	983.187	4.183
353.15	0.0474	971.817	4.196
373.15	0.1014	958.313	4.217
393.15	0.1987	943.129	4.246
413.15	0.3615	926.097	4.286
433.15	0.6181	907.441	4.338
453.15	1.0026	886.997	4.406
473.15	1.5547	864.678	4.494

Таблица 3.

Отклонение (в %) расчетных значений табл. 1 от справочных данных [1] при различных температурах и давлениях.

P МПа	T, K									
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15	413.15	433.15	453.15	473.15
P_s	-0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	+0.12	+0.05	+0.02	0	-0.02	-0.02	-0.02	0	+0.07	+0.13
20	+0.24	+0.05	0	-0.02	-0.05	-0.07	-0.07	-0.02	+0.07	+0.18
30	+0.32	+0.10	-0.02	-0.02	-0.10	-0.10	-0.07	-0.02	+0.07	+0.18
40	+0.37	+0.10	+0.12	-0.10	-0.15	-0.14	-0.12	-0.10	+0.02	+0.18
50	+0.42	+0.10	-0.05	-0.12	-0.19	-0.19	-0.17	-0.12	0	+0.16
60	+0.42	+0.05	-0.10	-0.15	-0.22	-0.22	-0.19	-0.15	-0.02	+0.12
70	+0.42	0	-0.12	-0.20	-0.27	-0.27	-0.24	-0.19	-0.07	+0.12
80	+0.40	0	-0.15	-0.22	-0.29	-0.29	-0.29	-0.22	-0.10	+0.07
90	+0.35	-0.05	-0.17	-0.27	-0.32	-0.34	-0.32	-0.27	-0.15	+0.02
100	+0.30	-0.05	-0.22	-0.27	-0.35	-0.34	-0.34	-0.27	-0.15	+0.02

Литература

1. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Справочник. М.: Изд-во МЭИ. 1999. 168 с.
2. Александров А.А. Скелетная таблица удельного объема воды и водяного пара. Справочный материал // Теплоэнергетика. 1987. № 3. С. 71 – 77.

Вариация изотопного состава углерода и кислорода в газах геотермальных месторождений Дагестана

Ш.А. Магомедов
ИПГ ДНЦ РАН

Подземные термальные, минеральные и промышленные воды представляют собой сложные многокомпонентные физико-химические системы, включающие минеральные и органические вещества, газы, микроорганизмы формирующиеся в определенных структурно-тектонических, литолого-стратиграфических и термодинамических условиях. Воды эти сформированы преимущественно за счет поверхностных (атмосферных и морских) и глубинных (магматических, вулканогенных и метаморфических) растворов,

претерпевших различные преобразования в земной коре, в результате взаимодействия за длительное геологическое время система «вода- порода –газ» при высоких термодинамических условиях происходит формирование химического состава подземных вод [1].

Комплексное изучение вариаций изотопного состава углерода, кислорода, водорода и других стабильных изотопов легких элементов позволяет получить информацию о генезисе подземных вод и углеводородов, выявить области питания подземных горизонтов и зоны разгрузки вод и газов, объяснить природу вариаций геохимических параметров в периоды активизации сейсмического режима недр, и т.д.

Широкий диапазон изменений изотопных вариаций углерода ($\delta^{13}C=0\pm-120\%$) и кислорода ($\delta D=-20\pm+22\%$) позволяет на масс-спектрометрах с высокой точностью определять величины естественных изотопных вариаций элементов.

Изотопный состав углерода и кислорода определялся масс-спектрометрическим методом по методике предложенной в [2]. Результаты изотопного анализа приводятся в промиллях величины $\delta^{13}C$ относительно стандарта PDB с погрешностью 0,5‰ и $\delta^{18}O$ относительно стандарта SMOW с погрешностью 0,5‰.

Изотопный состав земного углерода в целом, по-видимому, следует оценивать на основании расчета геохимического баланса и данных об изотопном составе углерода в главных его резервуарах. В осадочных карбонатных породах содержится около 73% общего количества углерода земной коры. Остальные 27% углерода находятся в основном в форме горючих ископаемых и рассеянного аморфного углерода в осадочных породах.

В атмосфере, гидросфере и биосфере содержится менее 0,2% общего количества углерода коры [3]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ углерода карбонатных пород близки к 0‰, а биогенного углерода -25%. Используя эти значения, определили, что среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для углерода земной коры составляет -7,0‰. Мантйный углерод тоже должен иметь такой же изотопный состав.

Углерод в гидротермальных рудных месторождениях присутствует главным образом в виде карбонатов кальция, магния, железа и марганца и в виде CO_2 и CH_4 в жидких и газообразных включениях в рудных и жильных минералах. Основные источники углерода в гидротермальных флюидах – морские известняки ($\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$), коровые образования большой глубины или кора в целом ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$) и биогенные органические соединения ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$). Значения $\delta^{13}\text{C}$ для CO_2 из жидких включений варьирует от -4 до -12‰ относительно PDB. Наиболее ранние карбонатные минералы в гидротермальных жилах характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -6 до -9‰. Однако карбонаты, более поздние в парагенетической последовательности, часто обогащены ^{13}C по сравнению с более ранними карбонатами и могут характеризоваться даже положительными значениями $\delta^{13}\text{C}$.

Низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ диоксида углерода и карбонатных минералов, как правило, свидетельствует о глубинном источнике углерода. Изотопный состав углерода геотермальных карбонатов зависит не только от изотопного состава суммарного углерода рудообразующего флюида, но также от фугитивности кислорода, pH, температуры, ионной силы раствора и от общей концентрации углерода.

В гидротермальном флюиде основными углеродсодержащими соединениями, которые играют важную роль в процессах, протекающих при температурах ниже $\sim 600^\circ\text{C}$, являются $\text{CO}_{2(\text{вод})}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и $\text{CH}_{4(\text{вод})}$. Концентрация карбонатных форм непосредственно определяется активностью ионов водорода pH и косвенно – ионной силой и температурой флюида. Ионная сила раствора влияет на коэффициенты активности карбонатных соединений, а температура определяет величину константы равновесия. При низком pH (менее ~ 6) H_2CO_3 преобладает над HCO_3^- , а количество CO_3^{2-} незначительно. При повышении pH начинает преобладать HCO_3^- . При еще более высоких значениях pH (более ~ 10) преобладает CO_3^{2-} .

Фугитивность кислорода влияет на окисленность углерода. Если фугитивность кислорода составляет $\sim 10^{-38}$ атм., большая часть углерода находится в окисленном состоянии и количество $\text{CH}_{4(\text{вод})}$ незначительно. При меньших значениях фугитивности кислорода содержание $\text{CH}_{4(\text{вод})}$ быстро возрастает.

Нами были исследованы вариации изотопного состава углерода и кислорода в газах геотермальных месторождений Восточного Предкавказья и Предгорного Дагестана. Некоторые экспериментальные результаты приведены в таблице 1.

Средний изотопный состав углерода метана колеблется в пределах -40÷-70‰. Углерод верхнемеловых и плиоцен-миоценовых отложений значительно обогащен по ^{12}C и лежит в пределах -50÷-70‰. С увеличением глубины залегания и ростом геологического возраста месторождений прослеживается тенденция повышения доли тяжелого изотопа углерода ^{13}C .

Таблица 1

Наименование площади, № скв.	Геологический возраст пород	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰, SMOW
Терско-Кумский артезианский бассейн			
Русский Хутор, №95	N ₁	-61,0	-6,4
№103	N ₁	-74,5	-4,3
Юбилейное, №9	T ₁	-43,5	+7,8
№29	J ₁	-41,0	+7,6
Сухокумское, №69	T ₂	-45,2	+4,2
Кумухская, №4	T ₁	-33,0	+8,5
Таловая, №6	T ₁	-43,0	+5,1
Предгорный Дагестан			
Талги, скв.№1	K ₂	-52,9	+1,4
Берикей, скв.№20	K ₁ -J ₂	-43,8	+4,6
Избербаш, скв.№46	N ₂	-56,7	+0,85
Тарнаир, скв.№27Т	K ₂	-42,3	+3,5

Природные минералы можно расположить в порядке уменьшения способности к концентрированию ^{18}O . На основании литературных данных и многочисленных анализов природных образцов и экспериментальных результатов был предложен следующий ряд: кварц, доломит, щелочной полевой шпат, кальцит, средний плагиоклаз, мусковит, анортит, гранат, биотит, хлорит, ильменит и магнетит. Кварц наиболее сильно проявляет тенденцию к концентрированию ^{18}O при данной температуре, тогда как магнетит – наиболее слабо из всех перечисленных выше минералов. В целом в магматических породах проявляется тенденция увеличения значений $\delta^{18}\text{O}$ при увеличении концентрации SiO_2 . Для всех минералов $\delta^{18}\text{O}$ всегда принимает положительное значение.

Геотермальные воды, находящиеся длительное геологическое время при высоких термодинамических условиях изменяют свой изотопный состав в сторону обогащения по кислороду ^{18}O и по водороду D. В результате различных физико-химических, геохимических и др. процессов вода вступает в изотопное равновесие с растворенными и вмещающими породами, которые всегда богаты тяжелыми изотопами ^{18}O и D. В мезозойских отложениях обогащение по кислороду очень значительное, что $\delta^{18}\text{O}$ принимает положительные значения.

В работе [4] нами было показано, что изотопный состав геотермальных вод характеризуется изотопно-геохимической зональностью, выражающейся в утяжелении изотопного состава воды с глубиной и возрастом месторождения, что хорошо видно из таблицы 2.

Таблица 2

Периоды геологические		δD , ‰ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
Плиоцен-четвертичные отложения.		-104±7,6	-10,9±1,25
Миоценовые отложения		-85,1±2,4	-5,73±0,95
Мезозойские отложения	Мел	-48,8±2,1	+5,75±0,35
	Юра	-45,4±3,5	+6,85±0,75
	триас	-44,2±3,2	+6,82±1,45

Газы кайнозойских и мезозойских геотермальных месторождений существенно различаются по изотопному составу углерода и кислорода. Для газов кайнозойских отложений характерна высокая концентрация легкого изотопа углерода – ^{12}C и изотопа кислорода ^{16}O . Указанные значения $\delta^{13}\text{C}$ отвечают ранним стадиям биохимического преобразования ОВ.

Газы мезозойских отложений обогащены тяжелыми изотопами углерода (^{13}C) и кислорода (^{18}O), что присуще продуктам катагенетического преобразования ОВ при высоких термодинамических условиях зрелых и высоких стадий. Полученные данные позволяют сделать заключение о преимущественно седиментационной природе вод, их застойном режиме и образовании углеводородов на зрелых стадиях преобразования ОВ.

Наличие обогащенного ^{12}C углерода в приповерхностных осадках (либо в форме газа, либо в форме вторичного кальцита) позволяет использовать данные об изотопном составе углерода для поисков месторождений нефти и природного газа.

Литература

1. М.К.Курбанов. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М. Наука, 2001, с.258.
2. Методические указания по прецизионному масс-спектрометрическому методу определения изотопного состава водорода и углерода/ А.Д.Есиков, В.Е.Ерохин, В.С.Лебедев и др. М.ОНТИ ВНИИЯГ, 1975.
3. Г.Фор. Основы изотопной геологии. Москва, «Мир», 1989, с.680
4. Ш.А.Магомедов, А.С.Батырмурзаев «Изотопный состав вод геотермальных месторождений Восточного Предкавказья и их генетические особенности» ДАН, 2004, т.396, №5, с.667-669.

Ресурсы пресных подземных вод Южного Дагестана и проблемы водоснабжения городов и населенных пунктов.

*Ш.Г.Самедов
ИГ ДНЦ РАН*

Территория Республики Дагестан в гидрогеологическом отношении находится в пределах двух крупных структур II порядка:

- Восточно-Предкавказском бассейне пластово-блоковых и трещинно-жильных вод (ВПАБ);
- Большекавказском бассейне пластово-блоковых и трещинно-жильных напорных вод.

В пределах ВПАБ по условиям формирования подземных вод выделяется Терско-Кумский артезианский бассейн (ТКАБ) (21,2тыс.км²), занимающий северную низменную территорию республики, система малых артезианских бассейнов и предгорных аллювиально-пролювиальных равнин, развитых в области предгорно-низменного обрамления складчатых структур Восточного Кавказа (9,7тыс.км²).

Для приморского района ВПАБа модуль прогнозных ресурсов также высок и составляет 1,18 л/с с 1км², и обеспечивается, в основном, за счет подземных вод бассейна р.Самур, где он составляет 6,88 л/с воды с 1км².

Обеспеченность подземными водами в хозяйственно-питьевом водоснабжении по республике – 100%. При потребности в 1309 тыс.м³/сут прогнозные эксплуатационные ресурсы подземных вод, обеспеченные питанием на неограниченный срок эксплуатации составляют 2038,14 тыс.м³/сут, в т.ч. кондиционные 1690,89 тыс.м³/сут. Полностью обеспечены ресурсами подземных вод районы равнинной части республики. Приморские районы могут быть обеспечены ресурсами ПВ на 49-100%. Для горных и предгорных районов обеспеченность составляет 0-61%.