

УДК 556.3

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-4-127-142

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЭССЕНТУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, РЕГИОН КАВКАЗСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ

Елена Александровна Филимонова^{1✉}, Екатерина Ивановна Барановская²,
Мария Андреевна Соколовская³, Наталья Александровна Харитоновна⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; ea.filimonova@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-5915-6278>

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; baranovskaya_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3423-6970>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; m.a.sokolovskaya1@gmail.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН), Владивосток, Россия; tchenat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

Аннотация. В работе представлены результаты оценки глубинных температур прогрева минеральных вод Эссентукского месторождения, добываемых из четырех продуктивных водоносных горизонтов (дат-зеландский, сеноман-маастрихтский, апт-нижнеальбский и титон-валанжинский) методом геохимических геотермометров. Выявлено, что наиболее адекватные значения глубинных температур с диапазоном 64–97 °C получаются при использовании «кварцевого» геотермометра, в то время как Na–K геотермометр демонстрирует завышенную, а Mg–Li и халцедоновый заниженную температуры. Оценка глубины проникновения вод дает значения 1,2–1,8 км для вод дат-зеландского, сеноман-маастрихтского и апт-нижнеальбского водоносных горизонтов, и более 2 км для вод титон-валанжинского водоносного горизонта.

Ключевые слова: минеральные воды, подземные воды, геотермометры, глубинные температуры, гидрогеохимия, глубина проникновения

Для цитирования: Филимонова Е.А., Барановская Е.И., Соколовская М.А., Харитоновна Н.А. Оценка температурных условий формирования минеральных вод Эссентукского месторождения, регион Кавказские минеральные воды // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 4. С. 127–142.

ESTIMATION OF REAL SUBSURFACE TEMPERATURE FOR MINERAL WATER CIRCULATED WITHIN ESSENTUKI SPA, CAUCASIAN MINERAL WATERS REGION

Elena A. Filimonova^{1✉}, Ekaterina I. Baranovskaya², Mariya A. Sokolovskaya³,
Natalia A. Kharitonova⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ea.filimonova@yandex.ru✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; baranovskaya_kat@mail.ru,

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; m.a.sokolovskaya1@gmail.com

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), Vladivostok, Russia; tchenat@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of the estimation of the depth temperatures of the warming of mineral waters of the Essentuki field, extracted from four productive (Danish-Zeland, Cenomanian-Maastrichtian, Aptian-Lower Albian and Titon-Valanginian) aquifers by the method of ionic geothermometers. It was revealed that the most adequate depth temperature values with a range of 64–97 °C are obtained with the “silica” geothermometer, while the Na–K geothermometer shows overestimated and the Mg–Li and chalcedony underestimated temperatures. Estimation of the depth of water penetration gives values of 1.2–1.8 km for waters of the Danish-Zeland, Cenomanian-Maastrichtian and Aptian-Lower Albian aquifers, and more than 2 km for waters of the Titon-Valanginian aquifer.

Keywords: mineral groundwater, groundwater, solute thermometers, subsurface temperature, hydrochemistry, depth of water penetration

For citation: Filimonova E.A., Baranovskaya E.I., Sokolovskaya M.A., Kharitonova N.A. Estimation of real subsurface temperature for mineral water circulated within Essentuki spa, Caucasian Mineral Waters region. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 4: 127–142. (In Russ.).

Введение. Район Кавказских Минеральных Вод (КМВ) является старейшей курортной здравницей России. Территория исторически широко известна благодаря своим целебным минеральным источникам, на базе которых возникли курорты Кисловодск, Пятигорск, Железноводск и Ессентуки. В целом исследование углекислых минеральных вод района КМВ насчитывает более чем 200-летнюю историю [Абих, 1874; Овчинников, 1963; Погорельский, 1941; Потапов, Данилов, 2012; 2013]. Наиболее известными типами минеральных вод Ессентукского месторождения являются углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды Ессентуки-4 и Ессентуки-17, добываемые с 1950-х годов.

Ессентукское месторождение минеральных вод (ЕММВ) находится в центральной части региона КМВ. Сложное геологическое и тектоническое строение района, обусловленное наличием региональной толщи тонкодисперсных глинистых (маيكопских) отложений, зон разогрева, разуплотнения и частичного плавления пород на глубинах порядка 15–20 и 35–45 км, разнонаправленных тектонических нарушений, привело к уникальному разнообразию углекислых минеральных вод и инверсионной геохимической зональности [Треков и др., 2003; Иванов, 1972]. Перечисленные факторы приводят к тому, что в пределах одного и того же водоносного горизонта формируются подземные воды различного состава. Минеральные воды Ессентукского месторождения отличаются широким диапазоном минерализации: от практически пресных (0,5–0,9 г/л) до высокоминерализованных вод (10–14 г/л), анионный состав вод варьирует от HCO_3 до Cl-HCO_3 (или $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$), температура изменяется от 10 до $\sim 70^\circ\text{C}$ [Абрамов, 2015; Лаврушин, 2012; Filimonova et al, 2020].

Для понимания процессов формирования подземных вод, необходимо знать точные температуры прогрева вод в глубоких горизонтах циркуляции. Основными источниками данных о температурах являются замеры в скважинах, которые часто дают неточные сведения. Температуры, полученные из скважин во время бурения — практически всегда искажаются. Самые верные значения температуры получают из статического забойного давления и температурных исследований, обычно проводимых в добывающих скважинах. Наиболее используемый метод для выявления глубинной температуры — метод электрического каротажа, однако, часто он дает ненадежные данные, как правило, более низкие ($\sim 70^\circ\text{C}$), чем истинные значения.

Достаточно широко распространенным косвенным методом определения действительной температуры прогрева подземных вод внутри водоносного горизонта является метод ионных геотермометров, который основан на уравнениях термозависимых реакций между водой и породой, и подразумевает, что в системе установлено устойчивое равновесие между фазами. Однако, смешивание вод из водоносных горизонтов с разными температурами часто

меняет концентрации компонентов, используемых в геотермометрах, и требует применения специальных моделей смешивания [Fournier, 1973; 1977]. Кроме того, добавление газовой компоненты в систему может вносить существенную погрешность в произведенные расчеты.

В статье приведена методика расчета «глубинных» температур прогрева подземных вод с помощью кремниевых и катионных геотермометров, рассмотрены их ограничения и преимущества применения. Авторами рассчитаны температуры максимального прогрева минеральных вод Ессентукского месторождения в глубоких горизонтах с использованием широко спектра ионных геотермометров и на их основе оценена ориентировочная глубина циркуляции вод.

Геолого-тектоническое строение. Регион Кавказских Минеральных вод располагается на стыке двух тектонических структур — Скифской плиты Предкавказской платформы, которая представлена в мезокайнозойском осадочном чехле зоной Предкавказских краевых прогибов и поднятий, и Кавказской альпийской складчатой системы, представленной складчато-глыбовым сооружением Большого Кавказа. На территории региона КМВ стык осложняет тектоническая структура домезозойского фундамента — Минераловодский выступ, который относится к более крупной тектонической структуре фундамента — Транскавказскому поперечному поднятию. В структуре осадочного чехла это поднятие фундамента проявляется в виде пологой и широкой (до 60 км) антиклинали, начинается у подножья г. Эльбрус и проходит через все Северное Предкавказье до Ставропольской возвышенности. В регионе выделяется, в том числе и по гидрогеологическим факторам, Кисловодско-Кумагорская зона повышенной трещиноватости дочетвертичных осадочных отложений. Ессентукское месторождение приурочено к Ессентукской зоне растяжения, которая является частью Кисловодско-Кумагорской зоны. Ессентукская зона представляет собой сочетание узких линейных горстов и грабенов, которые ограничиваются северо-восточными и широтными разломами в основном сбросового типа [Иванов, 1972]. Структурно-тектонические условия этого региона способствуют быстрому восходящему движению глубинных флюидов.

В результате интрузивного магматизма в осадочном чехле в неогеновое время сформированы складчато-инъекционные купола, сложенные кислыми магматическими породами. На поверхности эти купола выражены в виде 17 гор-лакколитов. Часть лакколитов вскрыта эрозией до кристаллических ядер, представленных гранит- и сиенитпорфирами, часть же еще не вскрыта, но они приподнимают осадочные породы в виде куполообразных структур и осложняют здесь геологический разрез многочисленными нарушениями, в основном кольцевого и полукольцевого вида [Filimonova et al., 2020; 2022].

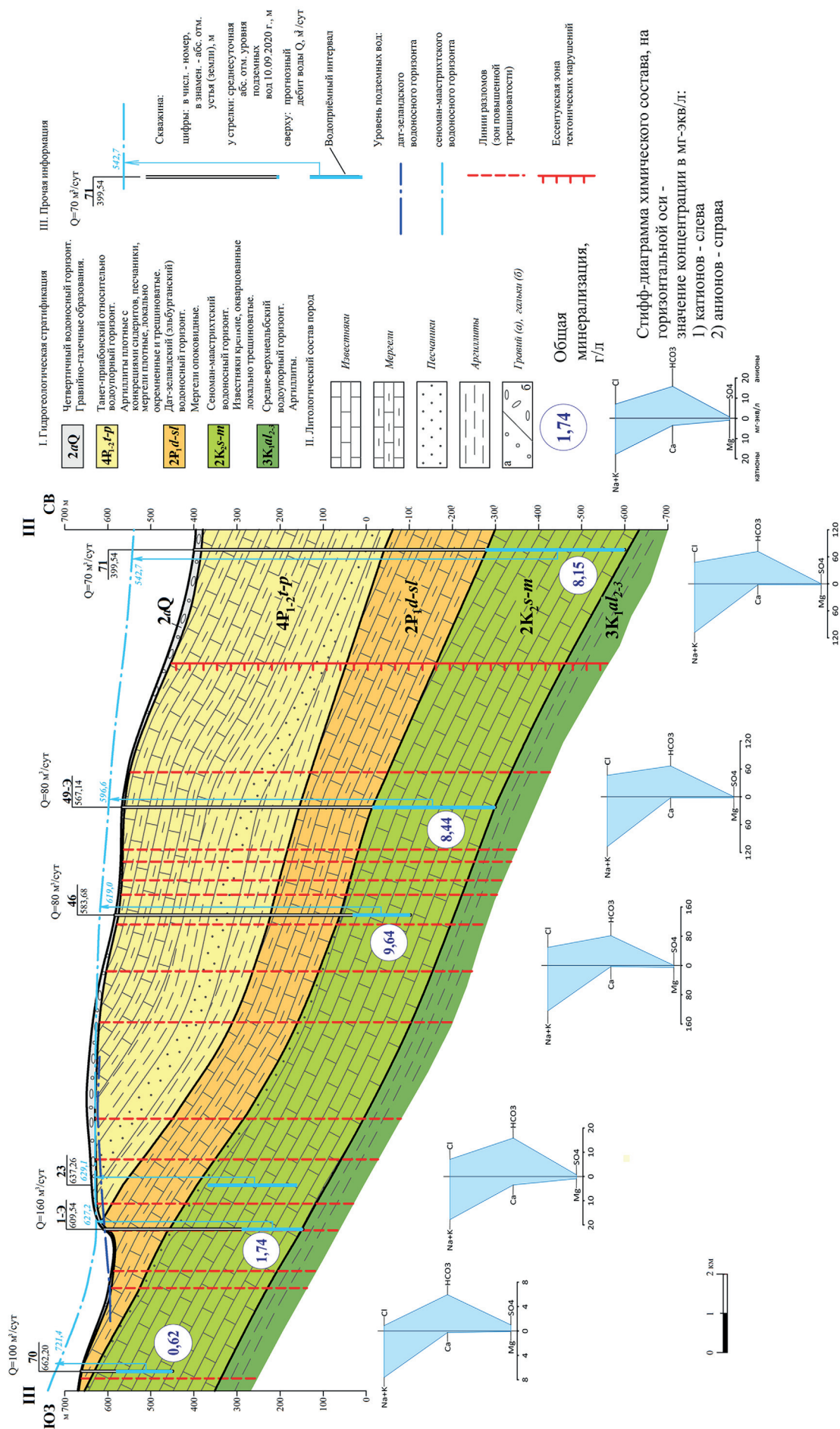


Рис. 1. Меридиональный гидрогеологический разрез Ессентукского месторождения подземных вод

Эльбрусско-Минераловодская зона сейсмической активности глубиной до 20 км указывает на тектоническую подвижность верхней части коры Центрального Кавказа и обуславливает образование в пределах этой тектонической зоны участков концентраций деформаций растяжения и месторождений углекислых минеральных вод (Кисловодская, Ессентукско-Ново-Благодарненская, Железноводско-Бештаугорская, Джукко-Юцкая, Пятигорская, Золотокуртанская зоны растяжения).

В геологическом строении КМВ участвуют кристаллический фундамент, представленный метаморфическими и магматическими породами протерозой-палеозойского возраста (PR-PZ), и моноклинально залегающий осадочный чехол, сложенный карбонатно-терригенными отложениями мезо-кайнозойского возраста (MZ-KZ) (рис. 1). Поверхность фундамента постепенно погружается на север, северо-восток до глубин ~1500–1800 м у северной границы ЕМ МПВ.

Гидрогеологические условия. Ессентукское месторождение минеральных вод находится в центральной части региона КМВ, расположенного в северо-восточной части Минераловодского предгорного артезианского бассейна, представленного чередованием слоев карбонатно-терригенных отложений мезо-кайнозойского возраста, которые постепенно погружаются в северо-восточном направлении и содержат подземные воды различного состава и физико-химических свойств. Областью питания подземных вод бассейна являются южная горная часть и кристаллический фундамент, а областью транзита и их бокового оттока за границу бассейна — северный и северо-восточный районы. По многочисленным разрывным нарушениям, а также линейным, кольцевым и опоявающим радиальным (на участках гор-лакколитов) зонам повышенной трещиноватости, происходят внутренние меж- и внутрипластовые перетоки подземных вод. Кроме этого, по тектонически ослабленным зонам (каналам повышенной проницаемости) на локальных участках осуществляется разгрузка подземных вод на поверхность земли. Основными продуктивными водоносными горизонтами являются:

Датско-зеландский (ранее эльбурганский) водоносный горизонт (P_{1d-sl});

Сеноман-маастрихтский (ранее верхнемеловой) водоносный горизонт (K_{2s-m});

Аптско-нижнеальбский водоносный горизонт (K_{1a-al_1});

Титонско-валанжинский водоносный горизонт (J_{3tt-K_1v}).

Подробное описание гидрогеологических условий Ессентукского месторождения подземных вод приведено в [Абрамов, 2015; Лаврушин и др., 2020; Filimonova et al., 2020; Filimonova et al., 2022].

Геотермические условия. Температура подземных вод обусловлена сочетанием многих факторов, которые включают внутренние (распад радиоактив-

ных элементов, тектонические движения, геохимические реакции) и внешние (солнечная радиация). В районе КМВ температура вод определяется в большей степени глубинным эндогенным тепловым потоком. В районе КМВ на глубине 40–50 км, где земная кора переходит в мантию геофизическими методами зафиксирован глубинный энергогенерирующий очаг; также предполагается наличие второго очага на глубине 15–20 км, с которым связывают магматизм Кавминводского интрузивно-купольного поднятия [Киссин, 1964]. На Ессентукском месторождении величина теплового потока составляет 88 мВт/м² [Fuchs, Norden, 2021] (рис. 2). Литологические, геолого-структурные и гидрогеологические условия определяют характер пространственного распределения теплового поля и положительных и отрицательных аномалий, при этом литологический фактор определяет условия кондуктивного, а тектонический и гидрогеодинамический — конвективного теплопереноса [Бондарева, 2011]. Положительные тепловые аномалии выделяются в горизонтах, распространенных в зонах кольцевых и полукольцевых разломов гор-лакколитов.

Выделяют Кавминводскую термальную кольцевую структуру, которая связана с тектонической кольцевой структурой (рис. 3). В центре этой структуры расположена положительная тепловая аномалия с максимальными значениями конвективного теплового потока, которая охватывает горы-лакколиты Бештау, Железная, Змейка, Развалка и Машук [Бондарева, 2011]. Ближняя периферия структуры представляет собой полукольцевую зону повышенного конвективного теплового потока размером до 10 км, которая простирается по северному и восточному ограничениям Минераловодского выступа. Более низкий уровень конвективного теплового потока характеризует дальнюю периферию, ширина которой до 25 км. Общие размеры термальной кольцевой структуры составляют 80–90 км, что соответствует структуре, выявленной морфоструктурным анализом [Греков и др., 2005]. Области повышенного конвективного выноса тепла связаны с зонами глубинных разломов, это подтверждается наличием термальных вод на месторождениях Кавказских минеральных вод.

Наличие магматического очага снижает величину геотермической ступени: наиболее низкие значения геотермической ступени (9,0–18,0 м/°С) характерны для водоупорных пород, таких как майкопские глины, аргиллиты палеоцена и верхнего альба, границы палеозоя, геотермический градиент для них изменяется от 7,6 до 11,0 °С/100 м. Для водоносных горизонтов значения геотермической ступени изменяются от 22,1 до 48,9 м/°С в зависимости от возраста пород и их состава и как правило увеличиваются от молодых отложений к более древним [Бондарева, 2011]. Значения геотермической ступени и геотермического градиента приведены в табл. 1.

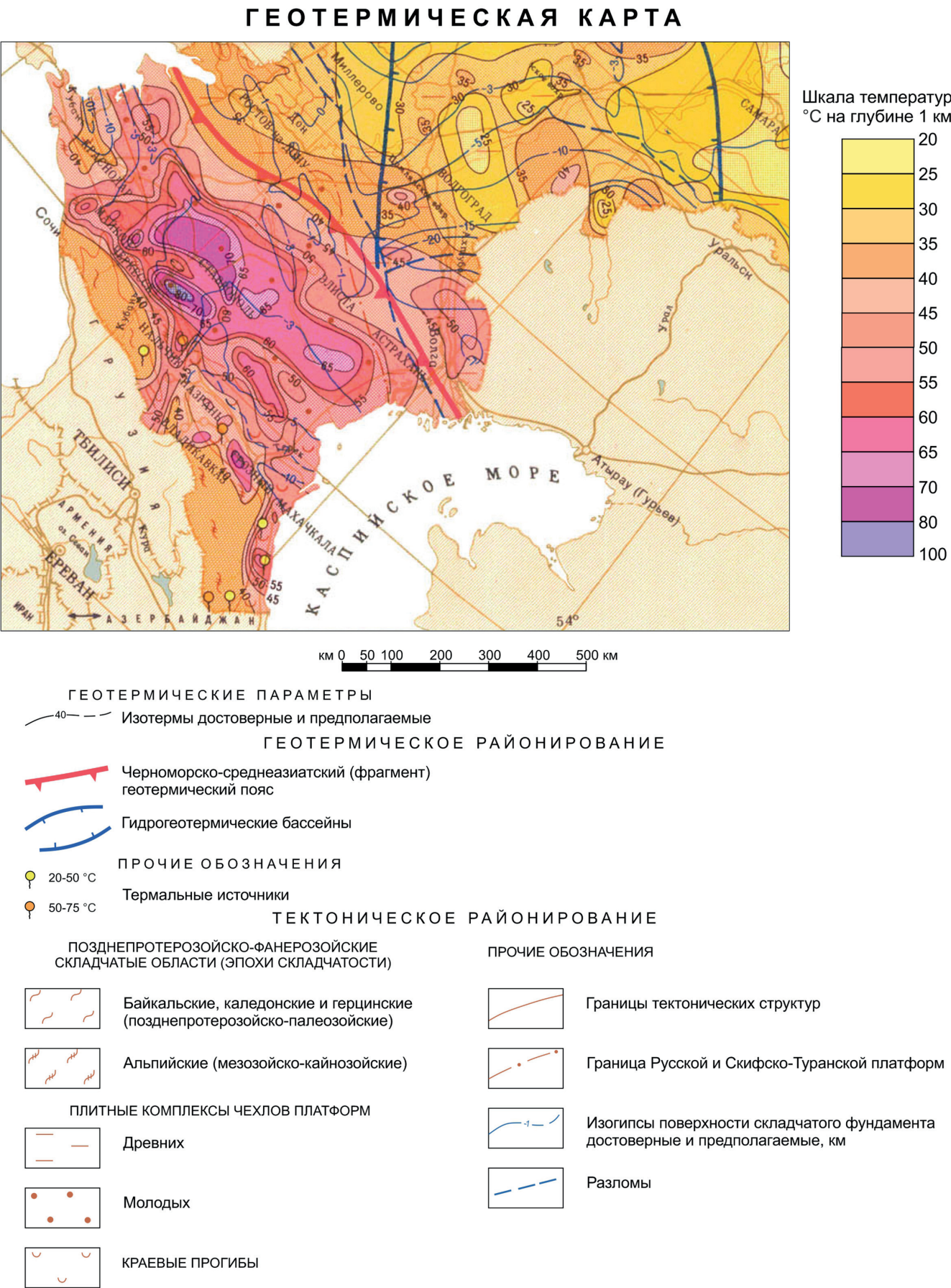


Рис. 2. Фрагмент геотермической карты России масштаба 1:10 000 000

Таблица 1

Величина геотермической ступени и геотермического градиента для пород, слагающих водоносные горизонты региона КМВ [Бондарева, 2011].

Возраст водоносного горизонта	Геотермическая ступень G, м/°C	Геотермический градиент Г, °C/100 м
Q	0,4–19,0	5,3–250,0
P ₁ t	6,1–133,3	0,8–16,4
P ₁ d-sl + P ₁ t	14,3	7,0
K ₂ + P ₁ d-sl	10,0	10,0
K ₂ s-m	19,7–77,5	1,3–5,1
K ₁ a-al	31,5–111,1	0,9–3,2
J ₃ tt — K ₁ v	95,0	1,1

Согласно одной из гипотез часть углекислого флюида поступает в осадочную толщу из фундамента по каналам, расположенным в пределах Минераловодского интрузивного района. Эти каналы связаны с полукольцевыми зонами разломов, сопровождающихся соответствующими гидрогеологически активными зонами повышенной тектонической трещиноватости пород, по которым в ряде случаев происходит разгрузка углекислых минеральных вод на дневную поверхность в виде восходящих источников или их групп.

Методика расчета температур формирования подземных вод. Глубинные температуры геотермальной системы являются важнейшей характеристикой энергетического потенциала и исходным параметром для расчета запасов глубинного тепла. Однако по мере подъема воды охлаждаются в результате отдачи тепла в окружающие породы и разбавления более холодными водами. Ориентировочно глубинные температуры формирования подземных вод можно оценить по составу разгружающихся термоминеральных вод, используя гидрохимические геотермометры. Полученная температура относится к глубине формирования конкретных гидротерм, т. е. является «базовой» температурой [Лаврушин, 2012]. Химический состав для оценки температурных условий в геотермальных системах начали использовать с 1960 г., первый геотермометр был полностью эмпирическим [Gendenjamts, 2003].

Применение геотермометров основано на зависимости концентраций растворенных веществ от температуры и построено на предположении о сохранении равновесия в системе вода–порода–газ. Применяются катионные, кремниевые, изотопные геотермометры [Fournier, 1979; Kharaka, Mariner, 1987; Giggenbach, 1988; Arnorsson, 2000] и др., в последние годы используются газовые и мультикомпонентные геотермометры [Зиппа и др., 2019; Лепокурова, Трифионов, 2022; Челноков и др. 2019, Bragin et al., 2021; Spycher et al., 2014; Ystroem et al., 2020]. Катионные геотермометры основаны на реакциях ионно-

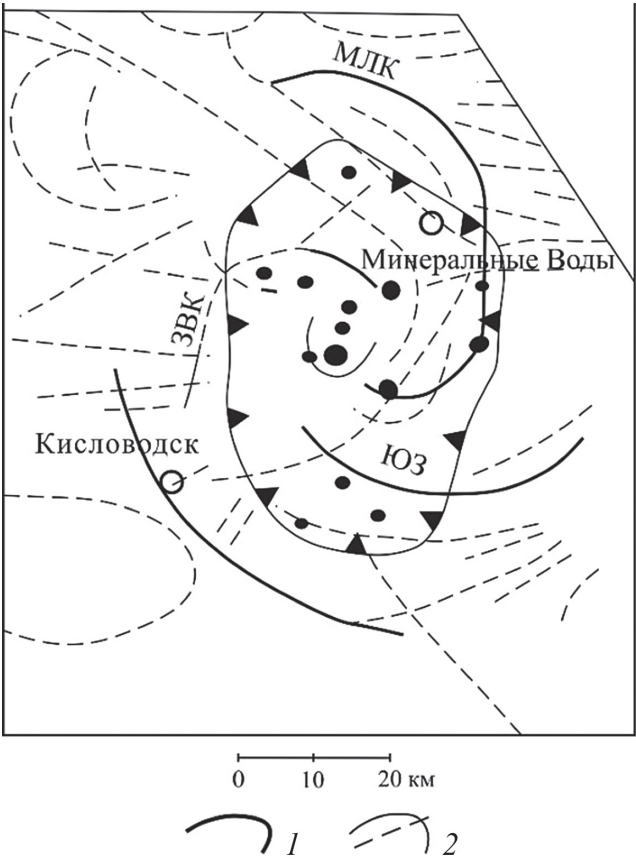


Рис. 3. Схема Кавминводской кольцевой структуры по материалам вертикальной расчлененности рельефа. Линеаменты кольцевой, дуговой и линейной морфологии: 1 — первого порядка; 2 — второго порядка; вихревые «лопасти»: МЛК — Машук-Лысогорско-Кумагорская, ЗВК — Змейка-Верблюд-Кисловодская, ЮЦ — Юца-Золотокурганенская [Греков и др., 2005]

го обмена, характеризующихся константами равновесия, зависящими от температуры [Giggenbach, 1988.]. Применяются Na–K, Na–Li, Mg–Li, Na–K–Ca геотермометры. Кремниевый геотермометр основан на экспериментально определенных изменениях растворимости различных видов кремнезема (кварца, аморфного кремнезема и халцедона) в горизонте в зависимости от температуры и давления и применяется для низкотемпературных термальных вод [Шестакова, Гусева, 2018; Gendenjamts, 2003].

При использовании гидрохимических геотермометров необходимо учитывать ряд допущений. Предполагается, что равновесие в системе вода–порода–газ сохраняется на всем пути движения до разгрузки на поверхности, также важным является допущение об отсутствии смешивания различных типов вод при движении к поверхности, либо о возможности его оценки [Fournier, 1979; Arnorsson, 2000].

Кремниевые геотермометры. В 1961 г. Bödvarsson и Pálmason [1961] обнаружили связь между содержанием кремнезема и температурой воды в пласте. Кремниевый геотермометр основан на изменениях растворимости различных видов кремнезема, таких как кварц, аморфный кремнезем и халцедон, в зависимости от температуры и давления (табл. 2);

его широко используют для оценки глубинных температур подземных вод. Кремниевые геотермометры позволяют корректно рассчитывать растворимость кремнезема в диапазоне температур от 0 до 250 °С, при температурах больше 250 °С уравнения Si-геотермометров отклоняются от растворимости кремнезема, определенной экспериментально.

Кварц определяет концентрацию растворенного кремнезема в геотермальном растворе при температуре выше 120–180 °С, поэтому кварцевые геотермометры лучше всего работают в диапазоне температур от 120 до 250 °С [Gendenjamts, 2003]. При более низких температурах содержание кремнезема в воде определяется таким минералом как халцедон. В случае, если вода находилась в контакте с породой при данной температуре в течение длительного времени, халцедон может определять содержание растворенного кремнезема при температурах ниже 100 °С. При очень низких температурах эта реакция не будет происходить из-за медленной кинетики.

При разбавлении термальных вод холодными водами с низким содержанием растворенного кремнезема, термальные воды теряют его и расчетная температура становится заниженной, поэтому использование абсолютных концентраций кремнезема в воде для Si-геотермометра является его недостатком. При высоких температурах происходит процесс вскипания, кремний осаждается и тогда Si-геотермометр занижает температуры формирования подземных вод. Допущением для кремниевых геотермометров является нахождение растворенного диоксида кремния в растворе в виде кремниевой кислоты (H₄SiO₄) [Gendenjamts, 2003; Лаврушин, 2012; Шестакова, Гусева, 2018].

Применение кремниевого геотермометра осложняется тем, что не всегда возможно определить, какой именно минерал повлиял на содержание кремнезема в воде. Powell и Cumming [2010] разработали диаграмму зависимости модификации кремнезема от химического состава воды, которая далее используется в работе (рис. 4).

Катионные геотермометры. Катионные геотермометры широко используются для расчета температуры формирования подземных вод, отбираемых

Таблица 2

Наиболее популярные типы ионных геотермометров, используемых в мировой практике для расчета глубинных температур

Геотермометр	Уравнение	Автор, год
Кварц	$\frac{1309}{5,9 - \log S} - 273,15$	Fournier, 1977 ¹
Халцедон	$\frac{1032}{4,69 - \log S} - 273,15$	Fournier, 1977 ¹
Халцедон	$\frac{1112}{4,91 - \log S} - 273,15$	Arnorsson et al., 1983 ²
Na-K	$\frac{933}{0,993 - \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15$	Arnorsson et al., 1983 ²
Na-K	$\frac{856}{0,957 - \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15$	Truesdell, 1976 ²
Na-K	$\frac{1217}{1,750 - \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15$	Fournier, 1979 ³
Na-K	$\frac{1390}{1,750 - \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15$	Giggenbach, 1988 ⁴
Na-K-Ca	$\frac{1647}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + \beta[\log\left(\frac{\sqrt{Ca}}{Na}\right) + 2,06] + 2,47} - 273,15$	Fournier и Truesdell, 1973 ⁵
Mg-Li	$\frac{2200}{\log\left(\frac{\sqrt{Mg}}{Li}\right) + 5,47} - 273$	Kharaka и Mariner, 1989 ⁶
Na-Li	$\frac{1000}{\log\left(\frac{Na}{Li}\right) - 0,14} - 273$	Fouillac и Michard, 1981 ²
Na-Li	$\frac{1590}{\log\left(\frac{Na}{Li}\right) + 0,779} - 273$	Kharaka et al., 1982 ²
K-Mg	$\frac{1000}{0,14 - \log\left(\frac{K^2}{Mg}\right)} - 273,15$	Giggenbach, 1988 ⁷

Примечания: S — концентрация SiO₂, в мг/л, β = 4/3 для T < 100 °С, β = 1/3 для T > 100 °С 1 — Fournier, 1977; 2 — Gendenjamts, 2003; 3 — Fournier, 1979; 4 — Giggenbach, 1988; 5 — Fournier и Truesdell, 1973; 6 — Kharaka и Mariner, 1989; 7 — Шестакова, Гусева, 2018.

из горячих источников и скважин. Катионные геотермометры основаны на реакциях ионного обмена, характеризующихся температурно-зависимыми константами равновесия. Существует целый ряд катионных геотермометров, применяемых для различных условий (табл. 3).

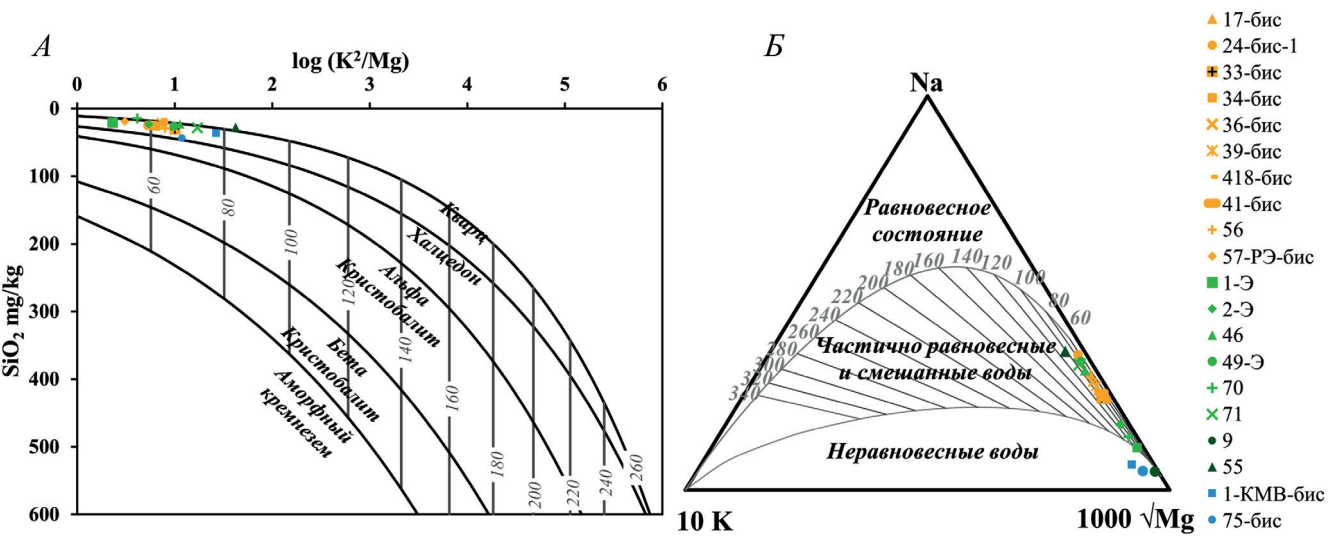
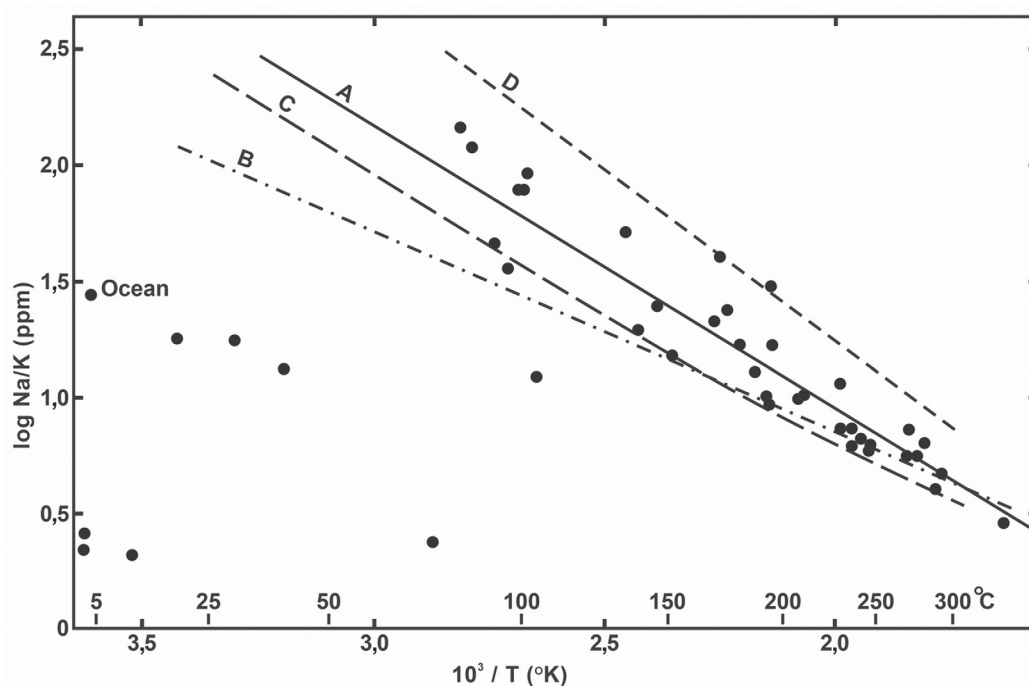


Рис. 4. Диаграмма зависимости модификации кремнезема от состава воды (А) и диаграмма Гиггенбаха для минеральных вод
Ессентукского месторождения (Б)

Химический состав изучаемых минеральных вод

Таблица 3

Горизонт	Тип воды	№ скв.	Формула Курлова
Дат-зеландский $P_1d - sl$	Ессентуки-17	17-бис	$CO_2\ 0,4-2,9\ H_3BO_3\ 0,04-0,09\ M_{9,9-12,7}\ \frac{HCO_3\ 57-60\ Cl\ 40-41}{Na\ 92-96}\ T\ 14\ ^\circ C$
		24-бис-1	
		36-бис	
	Ессентуки-4	33-бис	$CO_2\ 0,58-2,84\ M_{8,0-9,6}\ \frac{HCO_3\ 59-65\ Cl\ 35-41}{Na\ 90-93}\ T\ 14\ ^\circ C$
		34-бис	
		39-бис	
		418-бис	
		41-бис	
		56	
		57-РЭ-бис	
Сеноман-ма-астрихтский K_2S-m	Пресная гидрокарбонатная натриевая	70	$M_{0,62}\ \frac{HCO_3\ 76\ SO_4\ 13\ Cl\ 11}{Na\ 95}\ T\ 17^\circ C$
	Маломинерализованная слабоуглекислая сероводородная хлоридно-гидрокарбонатная натриевая	1-Э	$CO_2\ 0,2-0,3\ H_2S\ 0,009-0,01\ M_{2,5-3,0}\ \frac{HCO_3\ 68-74\ Cl\ 25-31}{Na\ 83-89\ Ca\ 10-13}\ T\ 23-24,1^\circ C$
		2-Э	
	Ессентуки-17	46	$CO_2\ 0,7\ H_3BO_3\ 0,05\ M_{10,5}\ \frac{HCO_3\ 61\ Cl\ 39}{Na\ 94}\ T\ 36^\circ C$
	Ессентуки-4	49-Э	$CO_2\ 0,5-0,7\ M_{8,2-8,4}\ H_3BO_3\ 0,05\ \frac{HCO_3\ 57-60\ Cl\ 40-43}{Na\ 96}\ T\ 41-51^\circ C$
		71	
Апт-нижне-альбский $K_1a - al_1$	Пресная сульфатно-гидрокарбонатная кальцево-натриевая	9	$M_{0,66}\ \frac{HCO_3\ 49\ SO_4\ 38\ Cl\ 13}{Na\ 66\ Ca\ 27}\ T\ 23,5\ ^\circ C$
	Пресная сульфатно-гидрокарбонатная натриевая	55	$M_{0,71}\ \frac{HCO_3\ 55\ SO_4\ 26\ Cl\ 18}{Na\ 98}\ T\ 41,5^\circ C$
Титон-валанжинский $J_3tt - K_1v$	Среднеминерализованная слабоуглекислая хлоридно-гидрокарбонатная кальцево-натриевая	1-КМВ-бис	$CO_2\ 1,2\ M_{7,21}\ \frac{HCO_3\ 56\ Cl\ 24\ SO_4\ 20}{Na\ 49\ Ca\ 33\ Mg\ 18}\ T\ 23,3^\circ C$
	Среднеминерализованная слабоуглекислая хлоридно-гидрокарбонатная натриево-кальцевая	75-бис	$CO_2\ 1,2\ H_2SiO_3\ 0,03\ M_{7,2}\ \frac{HCO_3\ 61\ Cl\ 20\ SO_4\ 19}{Ca\ 50\ Na\ 32\ Mg\ 16}\ T\ 24,3\ ^\circ C$

Рис. 5. Зависимость $\log \text{Na/K}$ от $10^3/T$ [Fournier, 1979]

Na–K-геотермометры основаны на реакциях ионного обмена K^+ и Na^+ в минералах полевого шпата при контакте с водой в пластовых условиях. Концентрацию c_i в мг/кг преобразуют в активность a_i через соотношение

$$a_i = c_i \dot{\gamma}_i / 1000 M_i,$$

где $\dot{\gamma}_i$ — общий или стехиометрический коэффициент ионной активности растворенного вещества i и M_i — атомный вес.

Константа равновесия K_p , определяющая реакцию



учитывая $\dot{\gamma}_{\text{Na}^+} = \dot{\gamma}_{\text{K}^+}$, становится равной:

$$K_p = (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+})(a_{\text{K-пш}}/a_{\text{альбит}}) = M_{\text{K}^+} c_{\text{Na}^+} / M_{\text{Na}^+} c_{\text{K}^+} = 1,7 c_{\text{Na}^+} / c_{\text{K}^+}.$$

Отношение активности $a_{\text{K-пш}}/a_{\text{альбит}}$ для вторичных полевых шпатов можно считать близким к единице.

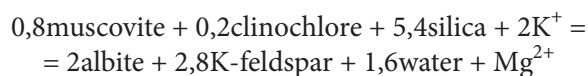
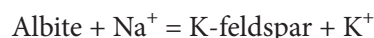
Константа равновесия K_p выражается отношением моляльностей соответствующих ионов. Если в обменной реакции участвуют двухвалентные и одновалентные ионы, например, K^+ и Mg^{2+} , константа равновесия будет примерно равна 028

От константы равновесия K_p к температуре T переходят через выражение:

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_{m,r}^\circ}{RT},$$

где $\Delta G_{m,r}^\circ$ — энергия Гиббса, R — универсальная газовая постоянная [Giggenbach, 1988].

Для определения возможности использования катионных геотермометров для расчетов температур Гиггенбахом разработана треугольная диаграмма, которая позволяет установить степень равновесия подземных вод с вмещающими породами, а также смешивание вод. Диаграмма основана на зависимости равновесия вод с минералами калия и натрия, образующимися после изохимического метаморфизма породы при геотермальном влиянии. Диаграмма основана на температурной зависимости следующих реакций [Gendenjamts, 2003]:



В случае, если точки опробования на диаграмме попадают на линию «равновесного состояния», воды насыщаются вторичными минералами натрия. При расположении точек в зоне «частичного равновесия и смешанных вод» происходит растворение минералов, но воды не достигает полного насыщения, либо термальные смешиваются с холодными подземными водами. Положение точек в области «неравновесных вод» говорит о начальных стадиях растворения, т. е. равновесие вод с минералами магния и калия отсутствует, а также на такое расположение точек может оказывать влияние большое содержание магния в воде [Шестакова, Гусева, 2018].

Na–K геотермометр основывается на обмене ионов K^+ и Na^+ в пластовых условиях и хорошо подходит для оценки температуры воды свыше 150–200°C, варианты уравнений для различных

условий вывели Arnorsson с соавторами, Truesdell, Fournier, Giggenbach [Gendenjamts, 2003]. На рис. 5 представлены прямые, отражающие геотермометры, разработанные для различных условий. Fournier в статье 1979 г. для минералов полевого шпата рекомендует использовать уравнение, соответствующее прямой А. Прямая В показывает положение кривой Ellis-White в соответствии с уравнением Truesdell (1979). Линия С соответствует растворам, находящимся в равновесии при низком содержании альбита и микроклина, а линия D — растворам, находящимся в равновесии при высоком содержании альбита и санидина [Fournier, 1979].

Na–K–Ca геотермометр, выведенный Fournier и Truesdell [1973], учитывает повышенное содержание Ca^{2+} в некоторых водах, где Na–K геотермометр дает слишком высокие температуры. Na–K–Ca геотермометр может давать ошибочные результаты из-за высокого парциального давления CO_2 , а также из-за обменной реакции Na, K и Ca с дополнительными ионами, такими как Mg. Во избежание влияния парциального давления CO_2 на Na–K–Ca геотермометр были внесены некоторые поправки. Также рекомендуют вводить поправки и для магния, когда данный геотермометр применяется для вод, богатых этим элементом [Gendenjamts, 2003].

В Mg–Li геотермометре, который разработали для глубинных вод Kharaka и Mariner (1989), как и в Na–K–Ca, используется соотношение концентраций щелочных и щелочноземельных металлов. Оба этих геотермометра чувствительны к разбавлению. Менее чувствителен к процессам разбавления Na–Li геотермометр, полученный Fouillac и Michard [Gendenjamts, 2003]. Giggenbach в 1988 г. разработал уравнение для K–Mg геотермометра для систем с пластовой температурой 50–300 °C. Геотермометр отражает самые последние значения температуры геотермальной жидкости [Шестакова, Гусева, 2018].

Результаты и обсуждение. Химический и газовый состав минеральных вод. Подземные воды Ессентукского месторождения имеют уникальный состав, который сильно варьирует как в разрезе, так и по латерали [Байдарики и др., 2021; Иванов, 1973; Лаврушин и др., 2020; Потапов и др., 2013; Барановская и др., 2022; Fillimonova et al., 2020]. Выделяемые на месторождении четыре продуктивных водоносных горизонта, вмещают минеральные воды, различающиеся преимущественно в анионной части, в то время как их катионный состав практически не зависит от горизонта циркуляции (табл. 3). Характеристика химического и газового состава дается по данным, ранее опубликованными авторами [Барановская и др., 2022; Fillimonova et al., 2020].

Минеральные подземные воды дат-зеландского водоносного горизонта по анионному составу являются хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми (табл. 3). Минерализация вод данного горизонта варьирует от скважины к скважине и находится в пределах 8–13 г/л. Бальнеологически важными

компонентами минеральных вод горизонта являются $\text{CO}_{2\text{раств.}}$ варьирующая от 1,4 до 2,9 г/л, и ортоборная кислота — 0,04–0,05 г/л [ГОСТ Р 54316-2020].

Минеральные воды сеноман-маастрихтского горизонта вскрываются скважинами 46, 49-Э, 71, 1-Э, 2-Э и относятся к хлоридно-гидрокарбонатному натриевому типу. В скважинах 1-Э и 2-Э выявлено значительно количество растворенного сероводорода (до 0,01 г/л). Скважина 70 расположена в области питания и вскрывает пресные воды, не содержащие значимых количеств иона-хлора. Наблюдается увеличение минерализации подземных вод на глубину при их движении от области питания по падению слоя (рис. 1). Вода изменяется от пресной (0,62 г/л) до среднеминерализованной (8,15 г/л). В скважине 46 минерализация увеличивается до 10,5 г/л.

Минеральные подземные воды апт-нижеальбского горизонта выводятся скважинами 9 и 55. Минерализация подземных вод горизонта незначительная и составляет примерно 0,66 г/л (табл. 3). Среди анионов преобладают гидрокарбонаты (~49 мг-экв %), затем следуют сульфаты (~38 мг-экв %); в катионном составе превалирует натрий (~66 мг-экв %). Содержание растворенных газов в обеих скважинах низкое, однако, состав газов отличен: в скв. 9 присутствуют метан, азот и углекислота, а в скв. 55 фиксируется $\text{CO}_{2\text{раств.}}$ (<0,5 г/л) и $\text{H}_2\text{S}_{\text{раств.}}$ со средней концентрацией 1,7 мг/л. Воды из скв. 9 — слаботермальные (~23 °C) без специфических компонентов, в то время как воды скв. 55 — термальные (~42 °C) с повышенным содержанием (ниже бальнеологической нормы) H_3BO_3 (21–45,5 мг/л) и железа (<5,2 мг/л) [Барановская и др., 2022]. В попутных газах скв. 55 выявлены азот, кислород, метан, гелий и углекислота, а по гидрохимическому типу воды отнесены к слабоминерализованным природным столовым водам сульфатно-гидрокарбонатного натриевого состава [Барановская и др., 2022].

Минеральные воды наиболее глубокорасположенного горизонта, титон-валанжинского, выводятся на поверхность двумя скважинами 1-КМВ-бис и 75 бис. По своему химическому составу воды весьма схожи (табл. 3): среди анионов преобладают гидрокарбонаты (~56 мг-экв%), затем следуют хлориды (~24 мг-экв%). Среди катионов превалирует натрий (~47 мг-экв%), на втором месте кальций (~32 мг-экв%). Минерализация вод находится в районе 7 г/л, $\text{CO}_{2\text{раств.}}$ присутствует в значимых концентрациях 485–1570 мг/л, которые регулируются температурным режимом, H_3BO_3 достигает 91 мг/л. Вода скважины 1-КМВ-бис отличается высокой газонасыщенностью: газовый фактор варьирует от 17 до 30. Из спонтанных газов преобладает углекислый газ, составляя в среднем 86 об.%, остальные газы (азот, метан, кислород) встречаются в незначительных количествах. По температуре воды скважины (~40 °C) относятся к термальным. В минеральных водах, выводимых скв. 75-бис выявлены $\text{CO}_{2\text{раств.}}$ ~1179 мг/л, кремниевая кислота (до 32,4 мг/л). Растворенный

газ почти полностью представлен CO_2 . Воды скважины являются теплыми ($\sim 24^\circ\text{C}$) и принадлежат к лечебно-столовым среднеминерализованным слабоуглекислым водам хлоридно-гидрокарбонатного натриево-кальциевого состава с повышенным содержанием кремниевой кислоты.

Температуры и глубины погружения подземных вод. Для расчета температур формирования минеральных вод Ессентукского месторождения были использованы различные типы геохимических геотермометров. Принципы их работы детально изложены в разделе «Методика расчета температур формирования подземных вод». Далее представлены полученные температуры для каждого водоносного горизонта и обоснован геотермометр наиболее пригодный с нашей точки зрения для расчета в данных гидрогеологических условиях.

Дат-зеландский водоносный горизонт. Результаты оценки температур формирования минеральных подземных вод дат-зеландского водоносного горизонта приведены в табл. 4. Применение кремниевых геотермометров дает значительный разброс значение: согласно кварцевому геотермометру диапазон «глубинных» температур составляет $67\text{--}84^\circ\text{C}$, а халцедоновому значительно ниже — $29\text{--}49^\circ\text{C}$. При применении кремниевых геотермометров сложно установить точно, какой кремнеземный минерал определяет концентрацию растворенного кремнезема. При циркуляции в гранитных породах кварц может определять концентрацию растворенного кремнезема до 80°C [Brook et al., 1979]. Кроме того, смешение может резко снизить концентрацию растворенного кремнезема, что приводит к низким расчетным температурам. Химические кремневые геотермометры хорошо работают в условиях, когда гидравлическое давление равно давлению паров воды при температурах меньше 150°C . В случае геотермальных систем с высокой энтальпией ошибка применения кварцевого геотермометра невелика, поскольку гидравлические давления в пластовых условиях этих систем приближаются к кривой кипения [Ellis and Mahon, 1977], в результате чего давление, как правило, составляет менее 100 бар.

Температуры, рассчитанные по Na–K-геотермометру составляют $54\text{--}81^\circ\text{C}$, по Mg–Li — $61\text{--}77^\circ\text{C}$, по Na–Li — $89\text{--}98^\circ\text{C}$. Температуры, рассчитанные по Si- и Na–K-геотермометрам дают относительно хорошую корреляцию, в то время как зависимостей между парами Si- и Na–Li, Si- и Mg–Li не выявлено. Вероятно, Na–K геотермометр занижает значения глубинных температур для данного горизонта, поскольку на диаграмме Гиггенбаха, точки, характеризующие минеральные воды дат-зеландского горизонта, ложатся в область частичного равновесия, а также расчет по Na–K может быть некорректен в связи с тем, что породы, слагающие горизонт, являются карбонатными, а данный геотермометр основан на реакциях обмена в минералах полевого шпата.

Таблица 4

Рассчитанные температуры формирования минеральных вод

№ сква- жины	Температура воды на устье скважины, °С	Расчетные температуры прогрева под- земных вод				
		Кварце- вый ¹	Халцедо- новый ¹	Na-K ²	Mg-Li ³	Na-Li ⁴
Дат-зеландский водоносный горизонт						
17-бис	15	75	39	56	74	98
24-бис-1	16	69	32	54	77	95
33-бис	16	84	49	81	61	89
34-бис	15	77	41	70	64	92
36-бис	16	82	47	72	68	92
39-бис	15	72	35	68	65	90
418-бис	15	78	42	70	61	89
41-бис	14	76	39	66	66	95
56	16	82	47	76	62	89
57-РЭ-бис	14	67	29	58	62	92
Сеноман-маастрихтский водоносный горизонт						
70	17	58	19	92	46	87
1-Э	26	69	32	90	40	86
2-Э	24	73	36	87	54	93
46	37	74	37	68	57	70
49-Э	47	78	42	61	62	74
71	53	81	45	74	82	106
Апт-нижнеальбский водоносный горизонт						
9	27	64	26	102	25	89
55	40	80	44	86	57	62
Титон-валанжинский водоносный горизонт						
1-КМВ- бис	45	90	56	198	49	124
75-бис	23	97	65	192	52	145

Примечание: 1 — Fournier, 1977; 2 — Giggenbach, 1988; 3 — Kharaka и Mariner, 1989; 4 — Kharaka et al., 1982.

Na–Li геотермометр видимо дает завышенные температуры, поскольку сильно зависит от солености воды и присутствия в ней хлоридов. Расчеты по Mg–Li-геотермометру для скважин 17-бис и 57-РЭ-бис близки к температурам по кремневому геотермометру (табл. 2), а в остальных скважинах температурные показатели занижены, исключая скважину 24-бис-1. Это связано с тем, что Mg–Li-геотермометр разработан для месторождений подземных вод в осадочных породах, где Mg^{2+} и Li^+ имеющие одинаковые радиусы обычно замещают друг друга в амфиболах, пироксенах, слюдах и глинистых минералах. Фиксируемая хорошая сходимость температурных оценок для скважин 17-бис и 57-РЭ-бис обусловлена повышенной концентрацией Li^+ в водах выводимых этими скважинами.

Авторы считают, что наиболее надежные глубинные температуры для дат-зеландского горизонта

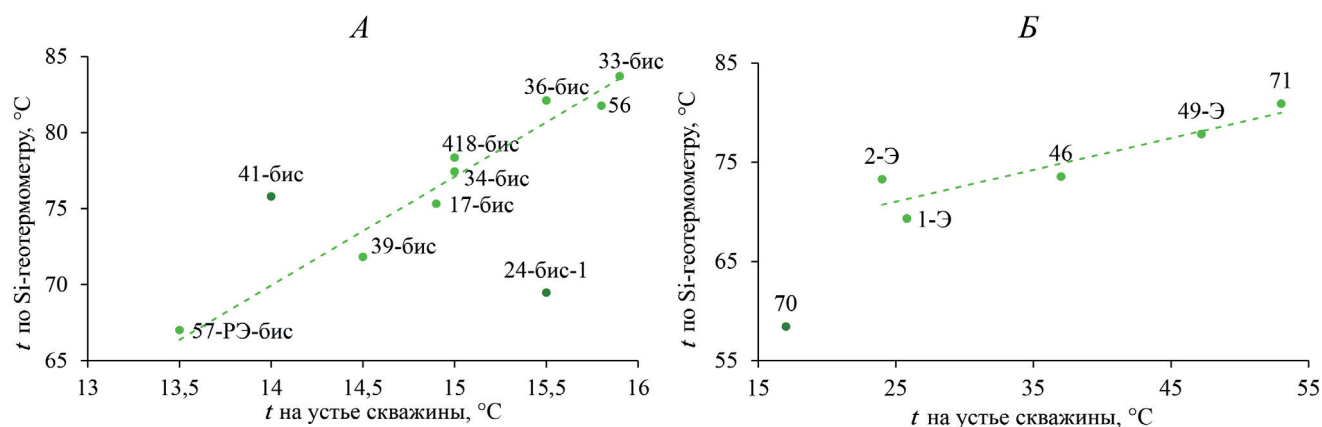


Рис. 6. Корреляция измеренных на устье температур подземных вод Ессентукского месторождения с рассчитанными значениями по кремнистому геотермометру: а — дат-зеландский водоносный горизонт; б — сеноман-маастрихтский водоносный горизонт

представляют оценки, выполненные по кварцевому геотермометру (рис. 6, а): во-первых, наблюдаются хорошие корреляционные взаимоотношения с $R=0.98$, а во-вторых, на диаграмме модификации кремнезема от состава воды (рис. 4, а) фигуративные точки данного горизонта располагаются на линии растворения кремнезема. Заниженные температуры для скважин 24-бис-1 и 57-РЭ-бис обусловлены происходящими в них процессами разбавления, так как они расположены близко к области питания. В этой зоне мощность отложений, перекрывающих дат-зеландский горизонт, небольшая, например, для скважины 57-РЭ-бис составляет 6 м. При удалении от области питания мощность перекрывающей толщи увеличивается, например, для отложений, вскрытых скважиной 36-бис, она составляет 97,5 м. Подземные воды в этой области меньше подвержены процессам смешения с пресными инфильтрационными водами и расчетные температуры формирования подземных вод становятся выше и для скважины 36-бис составляют 82 °C, что является более корректным значением.

Сеноман-маастрихтский водоносный горизонт. Применение различных геотермометров выявляет значительный диапазон расчетных глубинных температур: кварцевый геотермометр дает наиболее адекватные температуры 58–81 °C, в то время как халцедоновый сильно занижает оценки — 19–45 °C (табл. 3). Температуры, рассчитанные по Na–K-геотермометру составляют 61–92 °C, по Mg–Li — 40–82 °C, по Na–Li — 70–106 °C. В целом не наблюдается значимой корреляция температур для различных геотермометров (рис. 7). Na–K завышает значения температур относительно Si для менее глубоких скважин (70, 1-Э, 2-Э), что вероятно обусловлено присутствием в водах значительного количества кальция. Также, воды этих скважин не находятся в равновесии с водовмещающими толщами (рис. 4), что препятствует получению корректного результата. Для более глубоких скважин (46, 49-Э, 71)

значения температур, полученных при расчете по Na–K- и Si-геотермометрам, сопоставимы друг с другом. Na–K дает более низкие значения относительно Si-геотермометра. На диаграмме Гиггенбаха, точки, характеризующие минеральные воды, выводимые данными скважинами, так же попадают в область частичного равновесия, но лежат ближе к линии равновесных вод, чем предыдущие, поэтому разница температур, рассчитанных по разным геотермометрам, меньше.

Na–Li геотермометр дает более высокие значения, чем кварцевый. Это, вероятно, обусловлено весьма низкими концентрациями Li^+ относительно Na^+ . В тех скважинах, где фиксируется более высокие содержания Li^+ , температурные оценки, выполненные по Na–Li- и Si-геотермометрам близки. Такая картина наблюдается в скважинах 46 (70 и 74 °C по Na–Li- и Si-геотермометрам соответственно) и в скважине 49-Э (74 и 78 °C).

Mg–Li-геотермометр дает завышенные температуры в сравнении с кремневым геотермометром, что обусловлено низкими концентрациями Li^+ относительно Mg^{2+} . В водах, выводимых скважиной 71 фиксируются более высокие содержания обоих элементов, чем в водах других скважин сеноман-маастрихтского горизонта, поэтому температура по Mg–Li-геотермометру почти совпадает с температурой по кварцевому (82 и 81 °C соответственно).

Значительные различия температур, рассчитанных по кварцевому геотермометру для сеноман-маастрихтского горизонта, связаны с расположением скважин (рис. 7). Скважина 70 расположена в области питания горизонта, поэтому происходит активное смешение с пресными водами, что вызывает занижение расчетных температур. Таким образом температура формирования для воды, выводимой скважиной 70, по кварцевому геотермометру составляет 58 °C, что отличается от остальных на 10–20 °C, и является некорректным.



Рис. 7. Корреляция расчетных глубинных температур прогрева минеральных вод Ессентукского месторождения

Хорошая корреляционная зависимость между измеренными температурами воды на устьях скважин и температурными оценками по кварцевому геотермометру ($R=0,8$), исключая воду скважины 70 (рис. 6, б), позволяет утверждать, что наиболее приемлемые температуры получаются при использовании кварцевого геотермометра.

Апт-нижнеальбский и титон-валанжинский водоносные горизонты. Результаты расчета глубинных температур прогрева минеральных подземных вод апт-нижнеальбского и титон-валанжинского водоносных горизонтов по различным геотермометрам приведены в табл. 3. Наименьшие температуры получены с использованием халцедонового и Mg-Li-геотермометров: 26–65 и 25–57 °C, соответственно. Na-K-геотермометр дает весьма завышенные температурные оценки 86–192 °C, наиболее корректная температура (86 °C) получена практически безкальциевых вод скважины 55 (табл. 3). На диаграмме Гиггенбаха из четырех данных точек, только одна, характеризующая воды, выводимые скважиной 55, попадает в область частичного равновесия, поэтому для остальных скважин расчет по Na-K-геотермометру некорректен. Для скважины 55 полученную температуру так же нельзя считать достоверной, так как точка не ложится на линию равновесных вод, но можно предположить, что из всех имеющихся результатов она наиболее близка к реальной.

Температурные оценки, полученные при использовании Mg-Li-геотермометра, весьма низкие (25–57 °C) и далеки от реальных параметров, в то время как Na-Li-геотермометр вероятно демон-

стрирует завышенные значения: 62–89 °C для апт-нижнеальбского и 124–145 °C для титон-валанжинского. Как и вышележащие горизонты, апт-нижнеальбский и титон-валанжинский не совсем подходят по условиям для расчета по Na-Li- и Mg-Li-геотермометрам. Поэтому полученные при их использовании результаты некорректны.

Таким образом, и для вод наиболее глубоких горизонтов наиболее приемлемыми является глубинные температуры, определенные по кварцевому геотермометру.

Глубина формирования подземных вод. Зная значения температур формирования минеральных вод и среднего геотермического градиента можно приблизительно определить глубину формирования вод, которая вычисляется по формуле:

$$h = (t_{\text{глуб}} - t_0) / \gamma,$$

где h — глубина погружения; $t_{\text{глуб}}$ — температура прогрева; t_0 — среднегодовая локальная температура; γ — геотермический градиент данного региона.

Для исследуемой области используем геотермический градиент $\gamma = 42$ °C/км, $t_0 = 8,3$ °C [Бондарева, 2011]. Расчетные глубины погружения подземных вод Ессентукского месторождения составляют: 1,2–1,8 км для вод дат-зеландского, сеноман-маастрихтского и апт-нижнеальбского водоносных горизонтов, и более 2 км для вод титон-валанжинский водоносного горизонта (рис. 8). Таким образом, воды верхних трех горизонтов имеют схожие температурные условия формирования, и возможно единую исходную природу.

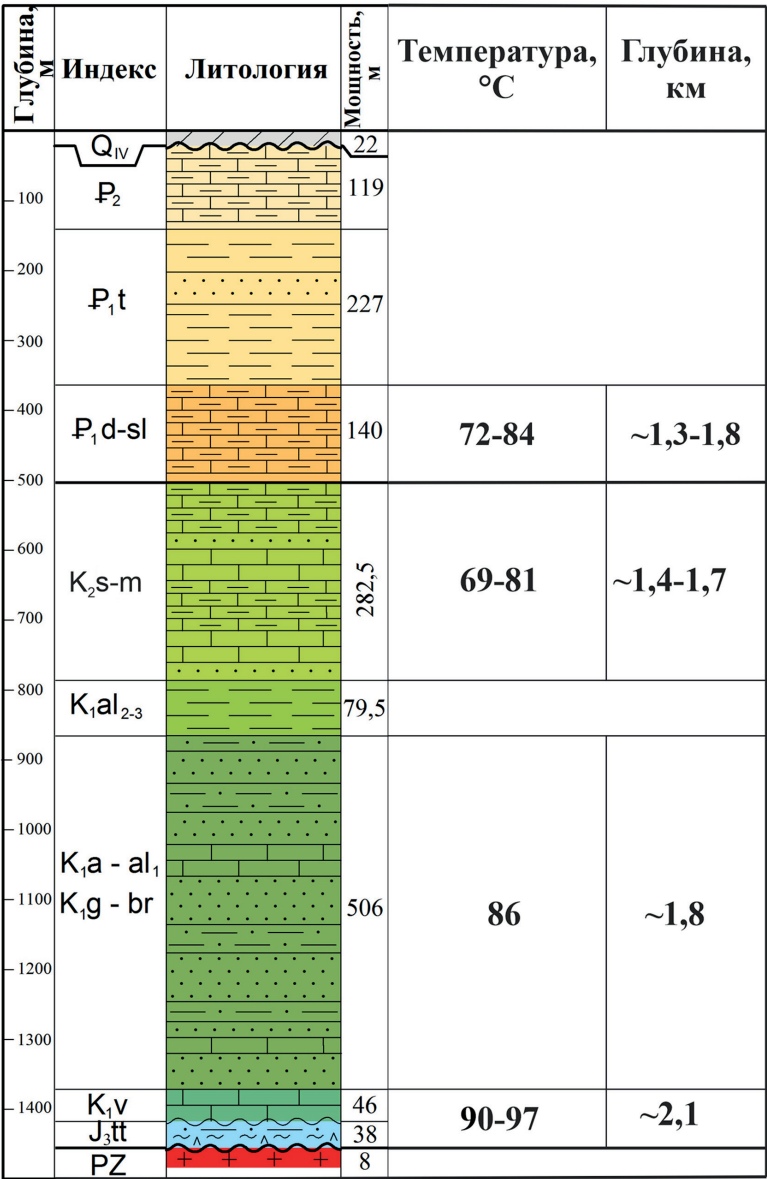


Рис. 8. Стратиграфическая колонка с расчетными значениями «базовых» температур прогрева и глубин проникновения минеральных вод Ессентукского месторождения

Заключение. Результаты оценки глубинных («базовых») температур прогрева минеральных вод из четырех продуктивных (дат-зеландский, сеноман-маастрихтский, апт-нижнеальбский и титон-валанжинский) водоносных горизонтов Ессентукского месторождения показали:

1. Наиболее пригодным геотермометром в данных условиях является «кварцевый», остальные дают либо завышенную, как в случае Na–K-, либо заниженную Mg–Li и халцедоновый температуру прогрева. Иногда, вблизи области питания, кварцевый геотермометр может давать некорректные, заниженные значения температур, обусловленные смешиванием горячих глубинных вод с приповерхностными холодными. Применение катионных геотермометров ограничено неравновесностью системы вода-порода, а также парциальным давлением углекислого газа.

2. Расчетные температуры формирования минеральных подземных вод Ессентукского месторождения составили в среднем 64–97 °С. Расчетные глубины погружения подземных вод Ессентукского месторождения составляют: 1,2÷1,8 км для вод дат-зеландского, сеноман-маастрихтского и апт-нижнеальбского водоносных горизонтов, и более 2 км для вод титон-валанжинский водоносного горизонта. Таким образом, воды верхних трех горизонтов имеют схожие температурные условия формирования, и возможно единую исходную природу. Таким образом, приток глубинных вод, поднимающихся по тектоническим разломам из фундамента, формируется на глубинах ~2 км.

Финансирование. Исследования выполнены при поддержке проекта РНФ № 21-77-00060 «Условия и механизмы формирования, современное состояние и перспективы использования минеральных вод курорта Ессентуки».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абих Г.В. К геологии Ессентуков / Г.В. Абих // Медицинский сборник, издаваемый императорским Кавказским медицинским обществом. Тифлис, 1874. № 19. С. 1–40.
2. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях: Автореф. докт. дисс. М., 2015. 192 с.
3. Байдарико Е.А., Поздняков С.П., Сартыков А.С. и др. Результаты работ по переоценке запасов Ессентукского месторождения // Геология и недропользование. Вып. 4. М.: Евразийский союз экспертов по недропользованию, 2021. С. 130–150.
4. Барановская Е.И., Харитонова Н.А., Филимонова Е.А. и др. Новые данные по химическому и изотопному (Н, О, С, S, N) составу минеральных вод Ессентукского месторождения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 5. С. 120–136.
5. Бондарева Г.Л. Оценка температурных условий формирования минеральных вод Пятигорского месторождения. 2011.
6. ГОСТ Р 54316-2020 Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2020. 44 с.
7. Греков И.И., Литовко Г.В., Письменская Г.А. и др. Геолого-геофизическая модель Кавминводского интрузивно-купольного поднятия (Северный Кавказ). Региональная геология и металлогения, № 25, 2005. С. 167–177.
8. Зиппа Е.В., Гусева Н.В., Сунь Ч., Чень Г. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров. Успехи современного естествознания. 2019. № 10. С. 52–57.
9. Иванов В.В. Кавказские минеральные воды. М.: 1-я типография Профиздата, 1972. 157 с.
10. Киссин И.Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. М.: Наука, 1964. 240 с.
11. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Отв. ред. Б.Г. Поляк. М.: ГЕОС, 2012. 348 с. (Тр. ГИН РАН; вып. 599).
12. Лаврушин В.Ю., Лисенков А.Б., Айдаркожина А.С. Генезис Ессентукского месторождения углекислых вод (Северный Кавказ) // Геохимия. 2020. Т. 65, № 1. С. 77–91. ТПУ. Т. 329. № 1. 2018. С. 25–36.
13. Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С. Оценка применимости геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 12. С. 208–218.
14. Овчинников А.М. Минеральные воды. 2-е изд. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.
15. Погорельский Н.С. Ессентукские минеральные воды 1810–1940 гг. / Н.С. Погорельский, С.А. Шагоянц. Ессентуки: СКГУ, 1941. 440 с.
16. Потапов Е.Г., Данилов С.Р. История изучения углекислых минеральных вод Ессентукского месторождения // Курортная медицина. 2012. № 3. С. 9–12.
17. Потапов Е.Г., Данилов С.Р., Гаджиханова С.У. Результаты экспериментальных исследований процессов формирования минеральных вод Ессентукского месторождения // Разведка и охрана недр. 2013. № 2. С. 41–45.
18. Челноков Г.А., Бразин И.В., Харитонова Н.А. и др. Геохимия и условия формирования Ульского термального источника (Охотское побережье, Хабаровский край). Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 2. С. 73–85.
19. Шестакова А.В., Гусева Н.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 1. С. 25–36.
20. Arnorsson S. Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use: sampling methods, data handling, interpretation. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2000. 351 p.
21. Bödvarsson G., Pálmason G. Exploration of subsurface temperatures in Iceland // Jökull. 1961. Vol. 11. P. 39–48.
22. Bragin I.V., Zippa E.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the Estimation of the Deep Geothermal Reservoir Temperature of the Thermal Waters of the Active Continental Margin (Okhotsk Sea Coast, Far East of Asia). Water (Switzerland). 2021. Т. 13, № 9.
23. Brook C.A., Mariner R.H., Mabey D.R. et al. 1979. Hydrothermal convection systems with reservoir temperatures $\geq 90^{\circ}\text{C}$. In: Muffler, L.I.P. (ed.): Assessment of Geothermal Resources of the United States-1978. U.S. Geological Survey Circular 790. P. 18–85.
24. Ellis A.I., Mahon W.A.I. Chemistry and Geothermal Systems. New York, Academic Press, 1977. 392 p.
25. Filimonova E., Kharitonova N., Baranovskaya E. et al. Geochemistry and therapeutic properties of Caucasian mineral waters: a review // Environ. Geochem. and Health. Springer Nature (Switzerland), 2022.
26. Filimonova E., Lavrushin V., Kharitonova N. et al. Hydrogeology and hydrogeochemistry of mineral sparkling groundwater within Essentuki area (Caucasian mineral water region) // Environ. Earth Sci. 2020. Vol. 79. P. 15.
27. Fournier R.O. A revised equation for the Na/K geothermometer // Geothermal Resources Council. 1979. Vol. 3. P. 221–224.
28. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // Geothermics. 1977. Vol. 5. P. 41–50.
29. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na–K–Ca geothermometer for natural waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1973. Vol. 37. P. 1255–1275.
30. Fuchs S., Norden B. International Heat Flow Commission. The Global Heat Flow Database: Release 2021. GFZ Data Services. 2021.
31. Gendenjamts O.-E. Interpretation of chemical composition of geothermal fluids from Arskógsströnd, Dalvík, and Hrísey, N-Iceland and in the Khangai area, Mongolia // Geothermal training programme. Orkustofnun. Grensasvegur 9. IS-108: Reykjavik, Iceland, 2003. Report N 10. P. 219–252.
32. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1988. Vol. 52. P. 2749–2765.

33. *Kharaka Y.K., Mariner R.H.* Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. In: Naeser, N.D., McCulloh, T.H. (eds) Thermal History of Sedimentary Basins. Springer, New York, 1989. P. 99–117.

34. *Powell T., Cumming W.* Spreadsheets for geothermal water and gas geochemistry // Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University. 2010.

35. *Spycher N., Peiffer L., Sonnenthal E.L.* et al. Integrated multicomponent solute geothermometry // *Geothermics*. 2014. Vol. 51. P. 113–123.

36. *Ystroem L.H., Nitschke F., Held S.* et al. A multicomponent geothermometer for high-temperature basalt settings // *Geotherm Energy*. 2020. Vol. 8. P. 2.

Статья поступила в редакцию 04.03.2023,
одобрена после рецензирования 22.03.2023,
принята к публикации 16.08.2023