Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Шестакова Анастасия Викторовна

ГЕОХИМИЯ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД СЕВЕРО-ВОСТОКА ТУВЫ

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель

кандидат геолого-минералогических наук,

Гусева Наталья Владимировна

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ИЗУЧЕННОСТЬ ПРОБЛЕМЫ И ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УГЛЕКИСЛЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ ВОДАМ 10

1.1 История изучения углекислых минеральных вод 10

1.2 Изученность углекислых вод Тувы 13

1.3 Гипотезы происхождения углекислоты 15

ГЛАВА 2. ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ СЕВЕРО–ВОСТОКА ТУВЫ 17

2.1 Физико-географическое положение объектов исследования 17

2.2 Рельеф территории 19

2.3 Климатические условия территории 21

2.4 Геологическое строение и тектоника 23

2.5 Гидрогеологические условия 30

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ 40

ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЯ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД СЕВЕРО-ВОСТОКА ТУВЫ 43

4.1 Углекислые воды природного комплекса Чойган 43

4.1.1 Общая характеристика 43

4.1.2 Ионный состав 47

4.1.3 Микрокомпонентный состав 55

4.1.4 Газовый состав 63

4.1.5 Изотопный состав 68

4.2 Углекислые воды северных родников 76

4.2.1 Общая характеристика 76

4.2.2 Ионный состав 81

4.2.3 Микрокомпонентный состав 87

4.2.4 Газовый состав 95

4.2.5 Изотопный состав 96

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ 98

5.1 Оценка равновесия углекислых вод природного комплекса Чойган с горными породами 99

5.2 Оценка равновесия углекислых вод северных родников с горными породами 105

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И ГЛУБИН ЦИРКУЛЯЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД 109

6.1 Расчет температур циркуляции углекислых вод природного комплекса Чойган . 113

6.2 Расчет температур циркуляции углекислых вод северных родников 119

ГЛАВА 7. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ... 125

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 129

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ 131

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 135

ВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Многочисленные термальные и холодные углекислые источники находятся в активных вулканических областях по всему миру. Проявления этого типа минеральных вод в мире установлены во многих районах Турции, Ирана, Индонезии, Афганистана, Монголии, КНДР, Армении, Польши, Болгарии, Франции и др. Самые известные области распространения месторождений углекислых минеральных вод в России и странах СНГ – Кавказ, Памир, Тянь-Шань, Дальний Восток, Забайкалье, Восточные Саяны.

Углекислые воды относятся к категории наиболее ценных и широко распространенных минеральных вод, на базе которых создаются лечебные курорты и санатории. В настоящее время углекислые воды представляют собой уникальные объекты не только с точки зрения изучения их бальнеологических свойств, сохранения и рационального использования углекислых вод, как полезного ископаемого, но и с точки зрения установления генезиса этих вод, выяснения источников углекислоты и понимания процессов, способствующих накоплению в углекислых водах высоких концентраций многих химических элементов (Si, Sr, Li, U, Th, Rb, Cs, B, As, Ge и др.).

Формирование месторождений углекислых минеральных вод – весьма сложный процесс, определяющийся многими факторами, часто накладывающимися друг на друга. Изучением проблемы формирования и генезиса углекислых вод, их распространения в различных геолого-гидрогеологических обстановках занимались в разное время такие выдающиеся ученые как В.В. Иванов, Г.А. Невраев, А.М. Овчинников, Е.В. Посохов, С.В. Обручев, Г.С. Вартанян, Л.А. Яроцкий, В.А. Кирюхин и др. Однако, до сих пор спорными остаются вопросы, связанные с установлением источников компонентов в углекислых водах (микроэлементов, газов, углекислоты) и процессах, происходящих в них.

По наличию и качеству разнообразных минеральных вод Республика Тыва не уступает другим регионам России, в том числе здесь широко распространены углекислые воды, исследованию которых посвящены работы С.В. Обручева, В.Г. Ткачук, И.С. Ломоноса, Е.В. Пиннекера, Н.И. Толстихина, Г.М Шпейзера, Ю.И. Кустова, К.М. Рычковой, Д. Ганчимэг, К.Д. Аракчаа, Ю.Г Копыловой, А.М. Плюснина, А.И. Оргильянова, П.С. Бадминова, И.Г. Крюковой и др. Результаты предыдущих

исследований углекислых вод Тувы касались в основном гидрогеологических и гидрогеохимических аспектов изучения. До настоящего времени остаются нерешенными вопросы происхождения компонентов ионно-солевого и газового состава воды, органического вещества, не рассмотрена роль взаимодействия в системе вода-порода-газ при формировании химического состава. Работы по изучению распространенности в углекислых водах широкого комплекса химических элементов, в том числе редких, редкоземельных и радиоактивных не многочисленны. Практически не рассмотрен характер геохимической обстановки и не предложено единой комплексной схемы формирования холодных и термальных углекислых минеральных вод Тувы.

В связи с этим, **целью настоящей работы** изучение геохимических особенностей и условий формирования химического состава углекислых минеральных вод северо–востока Тувы.

Объектами исследования являются углекислые воды северо-востока Тувы. **Основные задачи,** решение которых необходимо для достижения поставленной цели:

- рассмотреть особенности химического и газового состава исследуемых углекислых вод и определить физико-химические процессы, контролирующих состав вод;
- провести изотопные исследования кислорода, водорода и углерода углекислых вод для установления генезиса воды и углекислого газа;
- определить состояние термодинамического равновесия подземных вод с минералами горных пород;
- установить глубинную температуру циркуляции углекислых вод;
- разработать схему формирования химического состава углекислых вод северо-востока Тувы.

Исходный материал и методы исследования. Основой для работы послужили материалы, полученные в результате комплексного гидрогеохимического опробования с участием автора летом 2013 г. и 2016 г. в составе научной экспедиции, организованной Лабораторией аржаанологии и туризма (ООО «АржаанЛаб» г. Кызыл) совместно с сотрудниками проблемной научно-исследовательской лабораторией гидрогеохимии ТПУ и коллегами из Института земной коры СО РАН (г. Иркутск), а также фондовые материалы. Всего автором было отобрано 40 проб подземных вод и 26 проб газовой фазы.

Быстроменяющиеся параметры (pH, Eh, T°C), а также содержание углекислоты измерялись непосредственно на месте опробования. Комплексный анализ химического состава подземных вод выполнялся в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета методами титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, спектрофотометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и др. Аналитические исследования изотопов кислорода и водорода выполнены в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Геомодель» (г. Санкт-Петербург, Россия), углерода – в лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ СО РАН (г. Новосибирск, Россия).

Наименование химического типа вод давалось в соответствии с классификацией Щукарева (1934). Название химического типа воды складывается отдельно из ведущих анионов и катионов, расположенных в порядке их убывания, содержания которых превышают 25 мг-экв%.

Для понимания процессов, происходящих в системе вода-порода и установления источников химических элементов воде, использовались программы, разработанные на основе термодинамических методов расчетов минеральных равновесий. Результаты представлены на диаграммах полей устойчивости алюмосиликатных, карбонатных и сульфатных минералов, выполненных в программном комплексе (ПК) Geochemist’s Workbench (GWB). Расчеты индексов насыщения вод вторичными минералами осуществлялось в ПК PhreeqC.

Оценка глубинных температур подземных вод выполнялась с использованием геохимических геотермометров, разработанных Фурнье и Трусделлом (1973) и методом оценки статистической параметров Рида и Спичера (Reed, 1984).

Полученные данные самостоятельно были обработаны с помощью средств Microsoft Office, картографические построения осуществлялись с помощью программ ArcGis и CorelDraw.

Личный вклад автора заключался в сборе и обработке фактического материала. В составе научной экспедиции автором проведено опробование родников северо-востока Тувы. Полученные результаты анализ и интерпретация полученных результатов. Полученные данные самостоятельно обработаны с помощью программных комплексов Corel Draw, ArcGis, PhreeqC, OriginLab, GWB, а также средств Microsoft Office. Автором изучены особенности химического и газового состава подземных вод, особенности

распределения микроэлементов в углекислых водах, рассчитаны равновесия подземных вод с основными минералами вмещающих горных пород, установлен генезис углекислого газа и воды, произведена оценка глубинных температур формирования подземных вод с помощью геохимических геотермометров, и разработана схема формирования углекислых вод северо-востока Тувы.

Научная новизна:

1. Наиболее полно и на новом аналитическом уровне проведено комплексное исследование вещественного состава минеральных углекислых вод северо-востока Тувы, получены данные по микроэлементному составу вод, а также содержанию РЗЭ.

2. Для всех углекислых вод впервые определен состав свободного и растворенного газа, сделаны выводы об условиях его формирования.

3. Впервые изучен изотопный состав углерода в родниках северо-востока Тувы и сделаны выводы о происхождении водной и газовой компонент вод;

4. Впервые определены глубинные температуры циркуляции углекислых вод северо-востока Тувы.

5. Разработана схема формирования химического состава углекислых вод северо-востока Тувы с обоснованием источников химических элементов и газа на основании полученных результатов анализа химического и газового состава подземных вод, расчетов глубинных температур и равновесия подземных вод с минералами горных пород.

Научно-практическая значимость работы. Полученные данные по основным закономерностям формирования углекислых вод могут быть применены для их комплексного и рационального использования, для разработки рекомендаций с целью сохранения ресурсов минеральных вод.

Результаты представленных исследований использовались при выполнении работ по грантам 16-35-00324 мол_а «Геохимия углекислых минеральных вод юго-западных склонов Восточного Саяна» (2016–2017гг.), в котором автор являлся руководителем, Госзадание «Наука» № 5.1931.2014/к «Геохимия элементов-гидролизатов в гумидных областях как основа совершенствования технологии водоподготовки)» и гранта РНФ 17-17-01158 «Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы соленые воды и рассолы – основные и ультраосновные породы (на примере регионов Сибирской платформы)».

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 15 работ, в том числе 4 работы в журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и журналах из списка ВАК.

Отдельные разделы диссертации представлены на Международных и Всероссийских конференциях: Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017 г.), Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2015 – 2017 гг.), Всероссийском научном форуме «Наука будущего, наука молодых» (г. Казань, 2016 г.), научно-практической конференции аспирантов (Postgraduate Research Conference) в Манчестере в 2016–2017 гг., Всероссийской научной конференции с международным участием "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами" (г. Чита, 2018 г.).

Структура и объем работы. Настоящее диссертационное исследование состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературных источников, состоящего из 121 наименования. Работа изложена на 147 страницах, включая 39 рисунков и 20 таблиц.

Благодарности. Автор признателен своему научному руководителю, идейному вдохновителю к.г.-м.н., Наталье Владимировне Гусевой за помощь, поддержку и внимание на всех этапах подготовки диссертационного исследования.

За ценный вклад, наставления и комментарии автор благодарит д.г.-м.н., профессора Степана Львовича Шварцева. Слова признания автор выражает к.г.-м.н., главному инженеру ПНИЛ гидрогеохимии Ю.Г. Копыловой, благодаря которой удалось собрать базу данных по минеральным водам Тувы. Автор выражает огромную благодарность заведующей лаборатории ПНИЛ гидрогеохимии, к.г.-м.н., А.А. Хващевской и ее сотрудникам за проведение лабораторных исследований и обсуждение результатов.

Огромную признательность автор выражает директору НИИ медико-социальных проблем и управления Республики Тыва (г. Кызыл) к. х. н. К.Д. Араакча за организацию полевых исследований и предоставленную возможность принять в них участие, а также А.Ю. Оргильянову, И.Г. Крюковой и П.С. Бадминову из Института земной коры СО РАН (г. Иркутск) за полученный опыт и знания во время совместных полевых работ.

Обучению в программных комплексах и содействию в проработке некоторых глав диссертационной работы способствовал профессор Манчестерского университета доктор Дэвид Полия.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Углекислые воды северо-востока Тувы приурочены к активным зонам разрывных нарушений, по которым в водоносные системы поступает природный газ в свободной форме, представленный преимущественно CO_2 (87–97 об.%) и содержащий Rn в количестве от 4 до 948 Бк/л. В составе растворенного газа кроме CO_2 (12–97 об.%) присутствуют газы атмосферного генезиса N_2 (2,5–70 об.%) и O_2 (0,6–18 об.%).

2. В областях проявления новейшего вулканизма на северо-востоке Тувы выделяются две группы углекислых родников. Первая группа включает термальные и холодные воды, разгружающиеся на абсолютных отметках 1500–1600 м, а вторая группа – холодные родники, расположенные на отметках 1600–1800 м. На основе результатов расчета геотермометров и равновесия вод с вторичными минералами установлено, что глубинная температура формирования вод первой группы составляет в среднем 100°С для термальных и 72°С для холодных, а для вод второй группы – 91°С.

3. Углекислые воды северо-востока Тувы имеют инфильтрационное происхождение. Атмосферные осадки поступают в гидрогеологическую систему в области питания, проникают по разломам до глубины 3–4 км, нагреваются, обогащаются химическими элементами за счет растворения горных пород и поступления CO_2 преимущественно метаморфогенного, реже мантийного генезиса.

ГЛАВА 1. ИЗУЧЕННОСТЬ ПРОБЛЕМЫ И ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО УГЛЕКИСЛЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ ВОДАМ

1.1 История изучения углекислых минеральных вод

Минеральные воды играют важную роль в народном хозяйстве. Существует несколько классификаций минеральных вод, составленных разными авторами. При классификации минеральных вод В.В. Иванов и Г.А. Невраев выделяли восемь основных бальнеологических групп по содержанию специфических компонентов (Иванов, 1964).

В настоящее время требования для отнесения тех или иных подземных вод к минеральным устанавливает ГОСТ Р 54316-2011. В соответствии с этим нормативом основными критериями оценки минеральных вод являются: уровень общей минерализации (более 1 г/л) и физические свойства (температура, радиоактивность, реакция среды), наличие биологически активных газов и специфических микрокомпонентов (ГОСТ Р 54316-2011). К углекислым подземным водам относят воды, содержащие свободной двуокиси углерода не менее 500 мг/л (ГОСТ Р 54316-2011).

Выдающийся ученый А.М. Овчинников сделал крупные шаги в развитии минеральных вод. В своей монографии по минеральным водам А.М. Овчинников (1963) привел основные положения теории растворов, процессов формирования минерального и газового состава подземных вод, закономерности формирования различных типов минеральных вод. Он отметил необходимость постановки изотопных исследований природных вод и горных пород для решения теоретических и прикладных вопросов гидрогеологии (Крайнов, 2012).

В 30–40-е годы XX века велись обширные геологические исследования, в том числе минеральных источников. Были исследованы термальные источники Тянь-Шаня, термы Таджикистана, а также минеральные воды Грузии, Армении, Азербайджана, некоторых районов Сибири, Дальнего Востока, Урала и центральных районов европейской части РСФСР. В результате были увеличены гидроминеральные ресурсы, более детально разработано учение о формировании углекислых минеральных вод (Посохов, 1977).

Получение новых данных о составе минеральных вод, наличие в них органических веществ, многочисленной и разнообразной микрофлоры, выявление физиологического и бальнеологического действия этих вод на организм человека привело к развитию

бальнеологии и еще более детальному изучению минеральных вод в 40–60-е годы прошлого века.

Наряду с А.М. Овчинниковым можно выделить имена И.К. Зайцева, Н.И. Толстихина и Е.В. Посохова, выделившие закономерности распространения и формирования минеральных на территории СССР. Во второй половине XX столетия Н.И. Толстихин, В.Г. Ткачук, С.В. Обручев и др. проводили обширные исследования минеральных вод Восточной Сибири, в том числе и в Туве. В своих работах Н.И. Толстихин уделял большое внимание общим вопросам формирования минеральных вод, их классификации, закономерностям распространения, а также впервые развивал идею провинций минеральных вод.

Изучение особенностей формирования и генезиса минеральных и термальных вод было одним из важных направлений исследований выдающегося ученого с мировым признанием Е.В. Пиннекера (Пиннекер, 1968; Пиннекер и др. 1971, 1985). Писарский Б.И. (1968, 1971 и др.) продолжил его работу в области региональной гидрогеологии, исследовал закономерности формирования, распространения и использования пресных и минеральных вод юга Восточной Сибири и Монголии.

Изучение углекислых вод представляет собой огромный научный и практический интерес. Месторождения таких вод обычно приурочены к трещинным зонам разломов в областях альпийской складчатости или к проявлениям новейшего вулканизма (Крайнов, 2012; Лаврушин, 2008, 2012). Для таких областей характерны высокие скорости вертикальных движений и развитие зон тектонического дробления, при этом складываются особые гидрогеологические условия, способствующие глубокому проникновению атмосферных осадков и облегчающие поступление в верхние горизонты глубинных флюидов, обогащенных CO_2 (Лаврушин, 2008, 2012).

Проявления углекислых вод вне вулканических областей в Кузбассе, вопросы их формирования освещены в работах П.А. Удодова, Г.М. Рогова, В.К. Попова, Г.М. Плевако, Д.С. Покровского, В.М. Людвига, Ю.В. Макушина, С.Л. Шварцева (Шварцев и др, 2017), О.Е. Лепокуровой, Е.В. Домрочевой, Ю.Г. Копыловой (Копылова и др., 2011), О.Г. Токаренко (Токаренко, 2009).

В Забайкалье и Бурятии свой вклад в изучение химического состава углекислых и других типов минеральных вод внесли Г.М. Шпейзер (1966, 1967 и др.), В.Н. Дислер (1968), И.С. Ломоносов и Ю.И. Кустов (Ломоносов и др., 1977),

И.М. Борисенко (Борисенко и др., 1978). Современные исследования минеральных и термальных вод Байкальской рифтовой зоны установили, что большое воздействие на проявление этих вод оказали вулканической деятельности в четвертичное время и широкое развитие открытых разрывных нарушений. А разнообразие химического состава вод обусловлено степенью взаимодействия их с горными породами, воздействием растворенных газов и температуры (Плюснин и др., 2007, 2013, 2015; Замана 2018, 2015; Замана и др. 2017).

Детальные гидрогеологические исследования на Северном Кавказе и в Закавказье проводились А. М. Овчинниковым, А.П. Герасимовым, А.Н. Огильви, Н.Н. Славяновым, М.И. Врублевским (1962, 1969), Г.С. Вартаняном (1977), В.И. Кононовым (1983), С.Р. Крайновым (Крайнов и др., 1973). Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю. и др. проделали большую работу по изучению распределения изотопов гелия в подземных флюидах Большого Кавказа, и установили присутствие в них примеси мантийного гелия (Поляк и др., 1998; Лаврушин, 2008, 2012).

Современные представления о минеральных водах Дальнего Востока, в том числе об углекислых водах отражено в работах В.А. Кирюхина, Н.М. Богаткова. Последние исследования сосредоточены на определении микроэлементного состава вод (включая редкоземельные элементы), расчета термодинамических равновесий в системе вода–порода, выяснении генезиса растворенных газов (Чудаев и др., 2016; Чудаев 2001, 2003; Челноков Г.А. и др., 2008; Брагин, 2009; Вах, 2010). Харитоновой Н.А., Челноковым Г.А и др. установлен метеорный генезис углекислых вод, а происхождение CO_2 связано с мантийными процессами. Рассмотрена возможность применения редкоземельных элементов для геохимической типизации вод и для выявления областей их питания (Харитонова и др. 2015; Харитонова, 2013).

Углекислые воды изучают по всему миру. Среди зарубежных исследователей отметим Chiodini G., Kharaka Y.K., Bickle P., Michard A. и др. проводящие свои исследования в области геохимии углекислых вод и занимающиеся моделированием влияния CO_2 в гидродинамической системе. Многочисленные зарубежные исследования углекислых термальных и холодных подземных вод доказали присутствие мантийных летучих веществ в некоторых углеродных источниках Италии, США и др. установили влияние глубинного флюида, что способствует повышению минерализации вод, поступлению микроэлементов в высоких концентрациях, CO_2, $^{87}Sr/^{86}Sr$ и мантийного

гелия (Chiodini et al., 1999; Crossey et al., 2009; Gardner et al., 2011; Phillips et al., 2003; Williams et al., 2013). Геохимическим моделированием установлено, что наблюдаемое в углекислых водах обеднение $\delta^{18}O$ объясняется обменом изотопа кислорода со свободным CO_2 (Karolytė et al., 2017;).

1.2 Изученность углекислых вод Тувы

Первые данные гидрогеологические исследования минеральных вод Тувы были получены Левченко В.М (1935), после 1944 г. стали проводится комплексные экспедиции «Союзгеокаптажминводами», партией Министерства геологии СССР, отрядами Академии наук СССР и различными организациями здравоохранения. Региональные гидрогеологические исследования территории Тувы начались с 1955 г., были составлены обзорная гидрогеологическая и прогнозная гидрохимическая карты Тувы. Масштабные гидрогеологические исследования наиболее активно велись примерно до конца 60-х годов 20 века. Изучение гидроминеральных ресурсов Тувы было направлено на выявление различных видов минеральных вод на территории, описание и опробование родников. Большая работа проведена в различные годы: И.И. Белостоцким, В.И. Валединским и К.Ф. Богородицким (1957), А.О. Блюменфельд (1957), Т.А. Русановой и В.Н. Фомичевой (1960), О.М. Грифановой (1961, 1964).

В 1966–1968 гг. сотрудниками Института земной коры Е.В. Пиннекером, Ю.И. Кустовым, Л.В. Зобниной и др. проведено повторное опробование родников и выявление новых с целью составления карты минеральных вод Тувы. Эти исследования в основном были посвящены изучению макрокомпонентов гидроминеральных ресурсов Тувы. В своей монографии Е.В. Пиннекер «Минеральные воды Тувы» (1968), ориентированной на широкий круг читателей, а именно на местных жителей, доступно изложил все результаты исследований минеральных вод республики Тыва, описал места расположения источников, геологические условия и показания к их применению.

После продолжительного перерыва только в конце 80-х годов XX века ученые из Тувы К.Д. Аракчаа и К.С. Кужугет совместно с учеными из Иркутского госуниверситета (Г.М. Шпейзером и др.) и Томского политехнического университета (М.Б. Букаты и Ю.Г. Копыловой и др.) вновь начали комплексные исследования гидроминеральных ресурсов Тувы. Исследования охватили практически всю территорию республики. Были

проведены гидрохимические, геофизические, микробиологические, экологические, радоно- и гелиометрические исследования.

Сейсмической и геотермальной активностью, оценкой теплового потока на территории Тувы и сопредельных регионов более 10 лет занимался коллектив авторов – С.В. Лысак, А.Д. Дучков, К.М. Рычкова, В.И. Лебедев, Л.С. Соколова, И.Л. Каменский и др. Авторами установлена обширная изотопно-гелиевая аномалия на востоке Тувы, которая является продолжением на запад аномалии теплового потока в пределах юго-западного фланга Байкальской рифтовой зоны, протянувшаяся на юг в Монголию. Сделан вывод, что аномалия свидетельствует о наличии скрытого мантийного массопотока в литосфере Восточной Тувы, о чем свидетельствуют выходы термальных вод на северо-востоке Тувы (Рычкова, 2007; Рычкова и др., 2012; Лебедев, 2016).

Изучением прогнозных температур гидротермальной системы Восточного Саяна, расположенной на фланге БРЗ, и глубин формирования на примере различных минеральных источников занимались П.С. Бадминов, А.И. Оргильянов, Д. Ганчимэг (2011, 2013) и др. Авторами были установлены глубинные температуры и выявлено пространственное совпадение локализации Окинской гидротермальной системы с районом проявления молодого вулканизма, что свидетельствует о связи с единым источником тепла, а ее тепловые параметры, газовый и химический состав, коррелируют с возрастом вулканизма (Бадминов и др. 2013, 2011).

Одним из проявлений углекислых вод в Туве является природный комплекс «Чойганские минеральные воды». Первые упоминания в литературе связано с именами И.С. Крыжина (1858), С.В. Обручева (1945), В.Г. Ткачук (1955), Е.В. Пиннекера (1966–1967). Последующие исследования источников проводились в 90-х годах 20 века сотрудниками Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов (ТИКОПР СО РАН) под руководством К.Д. Аракчаа и К.С. Кужугета с привлечением ученых Иркутского государственного университета (руководитель – Шпейзер Г.М.) в 1989–1991 гг. и Томского политехнического университета (руководитель – Букаты М.Б.) в 1992–1995 гг. Результаты исследований родников Чойгана представлены в работах (Shestakova et al, 2018; Шестакова и др., 2018; Шестакова и др., 2017; Kopylova et al, 2015; Kopylova et al, 2014; Копылова и др., 2014; Камбалина и др., 2013; Аракчаа, 2013; Копылова и др 2009). Копыловой Ю.Г., Наливайко Н.Г. и др. изучена микрофлора

геохимического цикла превращения углерода в условиях солоноватых углекислых вод Чойгана (Копыловой и др., 2015).

В последние годы в связи с распространением и доступностью изотопных методов исследования в некоторых углекислых родниках был установлен изотопный состав кислорода, водорода и углерода, и сделан вывод об их метеорном происхождении. Что касается углекислого газа, то, по полученным данным, его источником выступает процесс разложения карбонатных пород под действием температуры (Плюснин, 2007; Оргильянов и др., 2018).

Таким образом, благодаря перечисленным трудам были собраны многочисленные данные о геологическом строении и гидрогеологических условиях районов распространения углекислых вод в Туве, исследован ионный и частично газовый состав источников, определено значение теплового потока для данного региона. Однако накопленные материалы нуждаются в обобщение и систематизации, остаются нерешенными ряд вопросов формирования химического состава углекислых вод, не выяснены источники химических элементов в углекислых водах, в том и углекислоты. В данной работе была сделана попытка решить проблему генезиса углекислых минеральных вод

1.3 Гипотезы происхождения углекислоты

Разного рода гипотезам по происхождению углекислоты придерживались в разные периоды становления науки, однако однозначного ответа так и не было найдено и по-прежнему существуют дискуссии и разногласия в этом вопросе.

Традиционно считалось, что углекислота имеет мантийное происхождение и образуется при остывании магматического очага (Зюсс Э., Иванов В.В., Овчинников А.М.). Однако, со временем, по мере затухания вулканической активности доля продуктов дегазации расплавов довольно быстро снижается, происходит сработка ее запасов, накопленных в водоносных горизонтах (Лаврушин, 2018; Лаврушин, 2012). Вне связи с магматическими очагами, а вследствие регионального метаморфизма в подвижных горно-складчатых регионах рассматривает генезис углекислоты Г.С. Вартанян. Кроме того, существует биохимическое формирование углекислого газа при разложении органического вещества и углеродсодержащих соединений. Методом

термодинамического моделирования показана возможность образования углекислых растворов в алюмосиликатах в результате физико-химических взаимодействий внутри системы «вода-порода» без привлечения внешних источников углекислоты (Павлов, 2015). Некоторые ученых, базируясь на развитии глобальной тектоники, поддерживают идею о мантийном источнике эндогенных флюидов, в том числе углекислоты (Челноков и др., 2008).

Многочисленные современные исследования углекислых вод давно доказали, что подавляющая масса углекислых вод – это инфильтрационные воды, проникающие по разломам на большие глубины (Чудаев, 2003; Chelnokov, 2005; Плюснин, 2007; Токаренко, 2009; Харитонова, 2013). Существуют проявления углекислых вод, несвязанных с областями молодого вулканизма (Копылова и др., 2009; Копылова и др., 2011). Заслуживает внимание гипотеза Лаврушина В.Ю. о возможной роли газогидратов в формировании месторождений углекислых вод в горных районах, где распространены мерзлые породы (Лаврушин, 2018). Такое разнообразие во взглядах исследователей позволяет считать, что углекислый газ представляет собой полигенетический продукт разнообразных природных реакций.

Существование такого разнообразия гипотез заставляет ученых снова и снова уделять внимание углекислым минеральным водам, чтобы раскрыть секрет их происхождения.

ГЛАВА 2. ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ СЕВЕРО–ВОСТОКА ТУВЫ

2.1 Физико-географическое положение объектов исследования

Территория Республики Тыва располагается на юге Сибири и занимает центральную часть Азиатского материка, на западе граничит с Республикой Алтай, на северо-западе и севере – с Красноярским краем и Республикой Хакасия, на северо-востоке – с Иркутской областью и Республикой Бурятия, границы проходят по высоким горным хребтам (до 2000–3000 м). На юге и юго-востоке граница проходит по окраинам бессточных котловин Монголии. Столица республики – город Кызыл. Большая часть территории Тувы (около 80 %) покрыта горами, и лишь оставшуюся ее часть занимают равнинные степные участки.

Объекты исследования располагаются на северо-востоке Тувы в хребтах Восточного Саяна на границе с Иркутской областью и Монголией. В работе рассматриваются два района: север республики, где расположены – родники Исвен, Даштыг-Хем, Верхний и Нижний Кадыр-Ос, Соруг, Соруг 1 (далее «северные родники»); и восток – группа источников «Чойганские минеральные воды» (Чойган) (рисунок 2.1).

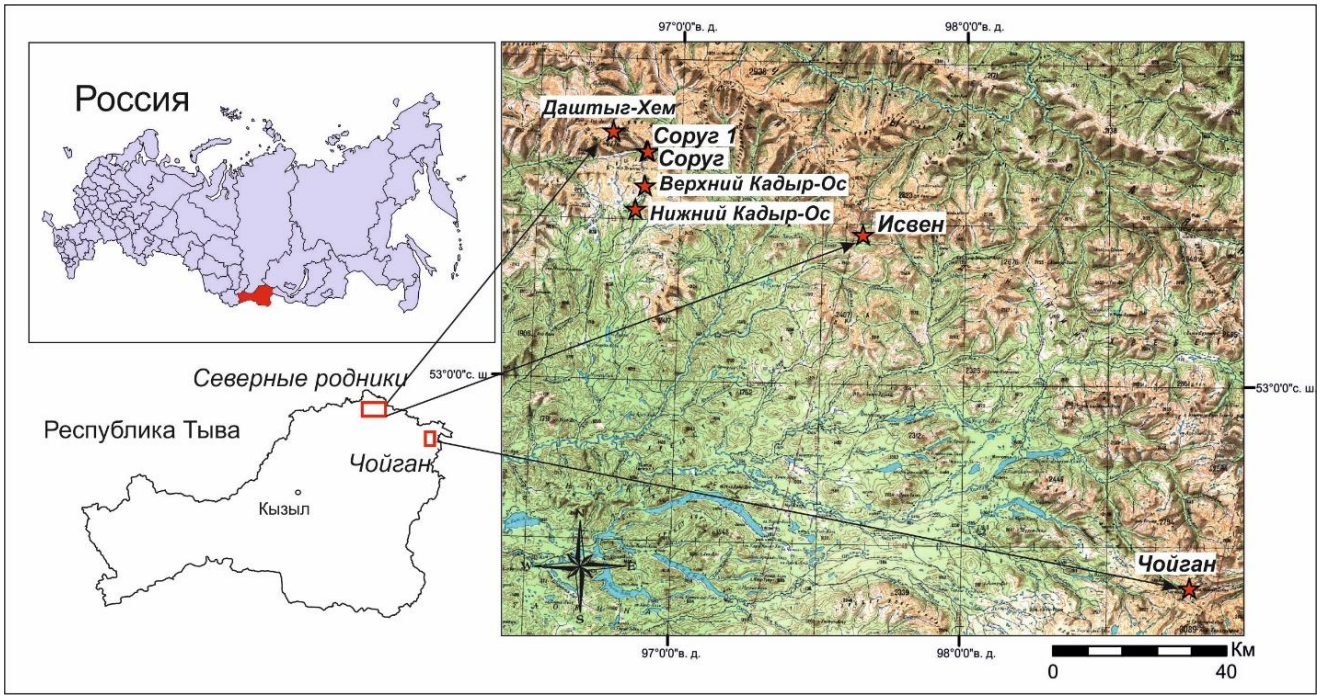


Рисунок 2.1 – Карта расположения углекислых вод северо-востока Тувы

В гидрографическом отношении территория Республики Тыва охватывает бассейны рек Малого, Большого и Верхнего Енисея, а также часть водотоков, стекающих

с южных склонов хребта Танну-Ола и нагорья Сангилен, относящихся к системе бессточного оз. Убсу-Нур (территория Монголии). Речная сеть хорошо развита, на территории насчитывается 15329 рек и ручьев общей протяженностью 72247 км. Коэффициент густоты речной сети составляет в среднем 0,46 м/км^2. В восточной части территории он возрастает до 0,50 м/км^2, в засушливых степных котловинах южных областей – понижается до 0,3 – 0,1 м/км^2. Большинство рек относится к горному типу (Государственный доклад о состоянии …, 2018).

Гидрография района определяется горной системой Восточного Саяна, являющейся водоразделом между р. Ангара и верховьями р. Енисей. Северо-восточные склоны Восточного Саяна дренируются притоками р. Ангара: Бирюса, Уда, Ия, Ока, Бол. Белая, Урик и др. Юго-восточные склоны Восточного Саяна дренируют реки бассейна р. Бол. Енисей: Серлиг-Хем и Улуг-О, Баш-Хем и Тора-Хем, Ий-Хем, Хамсара, Систиг-Хем, Уюк; и Мал. Енисей.

В Туве выделяется три пояса почвенно-растительного покрова: 1) степной (в пределах наиболее значительных межгорных котловин и степей), 2) горнолесной и 3) высокогорных тундр и лугов, господствующий в вершинных частях наиболее значительных горных массивов и хребтов (Геология СССР, 1966).

Степная зона и горностепной пояс. Зональная степная растительность, развитая главным образом в наиболее пониженных частях Тувинской и Турано-Уюкской котловин, распространена до высоты 800–1000 м. Преобладают сухие редкостойные и низкорослые злаково-полынные степи (полынь холодная, ковыль восточный, житняк, змеевка, тонконог). Почвы – темно-каштановые (Геология СССР, 1966).

Горнолесной пояс. Леса, занимающие около половины территории республики, располагаются на высотах от 1000–1250 до 1700–2000 м на севере (Саяны) и 2100–2200 м на юге (Танну-Ола, Сангилен). В восточной части Тувы (исключая крайний юго-восток) они развиты почти повсеместно, в центральной — преимущественно на склонах северной экспозиции, в западной – главным образом по долинам рек. Наиболее распространена кедрово-лиственничная тайга и сосновые леса на серых лесных почвах (Геология СССР, 1966).

Высокогорный пояс. Высокогорный пояс включает всю территорию, лежащую выше верхней границы леса. Развиты горные луга, заросли различных кустарников, мохово-лишайниковые и каменисто-щебнистые тундры, чередующиеся с каменными

россыпями. Почвенный покров развит, как правило, слабо и представлен различного типа горно-тундровыми (дерново-перегнойными и торфянисто-перегнойными) и горно-луговыми (в том числе остепненными) почвами (Геология СССР, 1966).

Тува – аграрная республика. Более половины валовой продукции народного хозяйства республики дает сельское хозяйство, имеющее животноводческо-зерновое направление. Наиболее развито животноводство, особенно в южных районах республики.

На северо-востоке Тувы в большей степени развито заготовкой леса. Основным занятием жителей здесь является охота (60–70% всей добываемой в республике пушнины). На востоке Тувы открыты месторождение различных полезных ископаемых: цветных металлов и железных руд и др. Экономически район не освоен и почти не населен. Вся территория труднопроходимая в связи с отсутствием дорог, передвижение осуществляется по вьючным тропам вдоль линии рек, либо воздушным транспортом (Геология СССР, 1966).

2.2 Рельеф территории

Характер рельефа в Туве представляет собой сложное сочетание горных систем и котловин. На западе это хребты Алтая, на севере – хребты Западный и Восточный Саян (рисунок 2.2). Восточная граница проходит по отрогам Прихубсугульской горной страны, от которой отходит хребет Академика Обручева – водораздел рек Бий-Хем (Большой Енисей) и Каа-Хем (Малый Енисей). На юге в широтном направлении протягиваются хребты Западный и Восточный Танну-Ола. Хребты Танну-Ола отделяют Тувинскую котловину от бессточной Убсунурской котловины. Восточнее Танну-Ола расположено нагорье Сангилен.

Объекты исследования располагаются в хребтах Восточного Саяна, который протягивается широкой полосой в северо-западном направлении. В истоках р. Казыр Восточный Саян соединяется с Западным Саяном, а на севере-западе с горным массивом Кузнецкого Алатау. Для него характерно сочетание обширных плоскогорий со среднегорьем и альпийским высокогорьем при снижении высот с юга на север и с востока на запад (Гидрогеология СССР, 1972).



Рисунок 2.2 – Орографическая схема востока Тувы (Геология СССР, 1966)

В пределах территории Тувы Восточный Саян простирается от верховьев р. Кижи-Хем на западе, где Восточный Саян примыкает к хребту Ергак-Таргак-Тайга – главного водораздельного хребта Западного Саяна, до верховьев р. Белим, где к Восточному Саяну с юга подходят хребты Прихубсугулья (Геология СССР, 1966). Хребет Ергак-Таргак-Тайга протягивается до верхов р. Казыр, в юго-западной части имеет среднегорный характер с высотами 1800-2000 м.

Главный водораздел Восточного Саяна на участке от Ергак-Таргак-Тайги до верховьев Дотота простирается с северо-запада на юго-восток, достигая высоты 2875 м. Рельеф гребневой части резко расчлененный, высокогорный с хорошо сохранившимися ледниковыми формами (отроги, кары и озера). Южные склоны, понижающиеся уступами к Тоджинской котловине, сильно расчленены правыми притоками Хамсыры (Геология СССР, 1966). На севере Восточного Саяна расположен сильно расчлененный хр. Крыжина, в восточной части хр. Крыжина расположен пик Грандиозный (абсолютная отметка 2922 м) (Гидрогеология СССР, 1972).

Между реками Бол. Енисей и Мал. Енисей обширное водораздельное пространство занимает Восточно-Тувинское нагорье, сочетающее в себе высокогорный рельеф, со следами древнего оледенения, и среднегорный рельеф с пологоволнистыми пространствами. В западной части нагорья выделяются южная цепь хребтов с высотами до 2728 м и северная с высотами до 2682 м. Восточная часть нагорья постепенно

повышается в юго-восточном направлении и достигает высоты 2895 м (Гидрогеология СССР, 1972).

Современный рельеф области сформировался в результате интенсивных тектонических движений плиоцена и нижнечетвертичного времени, которые имели преимущественно дизъюнктивный характер и нередко совпадали с зонами древних широтных разломов. Амплитуда молодых поднятий превышала 1500 м (Геология СССР, 1966).

Для склонов водораздельного хребта на его меридиональном участке характерен относительно выровненный рельеф. В верховьях Большого Енисея (Бий-Хема) и Хамсары по линиям разломов в нижнечетвертичное время произошли излияния базальтов, образовавших обширные Восточно-Тувинское поле кайназойских базальтов (хребт Обручева). Важную роль в создании рельефа высокогорных районов сыграло также двукратное оледенение, а в поясе среднегорья — эрозионная деятельность рек. Повсеместно развиты следы древнего оледенения, а в истоках Хамсары и Бий-Хема (массив Хончаар и пик Топографов) имеется до 20 небольших ледников (Геология СССР, 1966).

2.3 Климатические условия территории

Климат северо-восточной части республики Тыва – резко континентальный, которая обусловлена удаленностью рассматриваемой территории от морей и океанов, а также высотным ее положением и своеобразным строением рельефа. Крупные орографические дуги Саян, Танну-Ола и Сангилена являются важными физико-географическими рубежами для распространения сибирских горно-таежных ландшафтов на юг и пустынных центральноазиатских на север. Они являются барьерами на пути движения воздушных масс и сосредотачивают на своих северо-западных и западных склонах основное количество осадков. В связи с этим в изолированных замкнутых межгорных котловинах наиболее резко проявляются черты континентального климата, определяющие развитие степных и полупустынных ландшафтов (Геология СССР, 1966).

Среднегодовая температура воздуха в горах отрицательная, по данным ближайшей метеорологической станции в п. Орлик, республика Бурятия (в 100 км от исследуемой территории) среднегодовая температура составляет -4,7°С. Характерны значительные

колебания (особенно весной и осенью) температуры воздуха на протяжении суток (таблица 1).

Таблица 1 – Среднемесячная температура воздуха по данным метеостанции в п. Орлик, °С (Геология СССР, 1966)

Среднегодовая	Янв	Фев	Мар	Апр	Май	Июн	Июл	Авг	Сен	Окт	Нояб	Дек
-4,7	-24,2	-20,5	-12,2	-3	4,7	11,1	13,3	10,7	4,1	-4,1	-14,8	-21,8

Зима длинная и холодная, с умеренным количеством снега в горах, безветренная, с преобладанием ясной и солнечной погоды, длится с ноября по апрель. Средние температуры января в низкогорной части территории -20 °С, а в горах климат суровее -25°С и ниже. Снежный покров устанавливается в конце октября и достигает 15–20 см, в горах до 1–2 метров, продолжительность снежного покрова 200–240 дней. В горах Восточного Саяна снеговая линия лежит на высоте 2000 – 2800 м, здесь же отмечаются ледники. Малая мощность снежного покрова и сильные морозы способствуют глубокому промерзанию грунтов и формированию в горах островной мерзлоты (Геология СССР, 1966). Преобладающие направления ветра в п. Орлик – южное и юго-западное (рисунок 2.3).

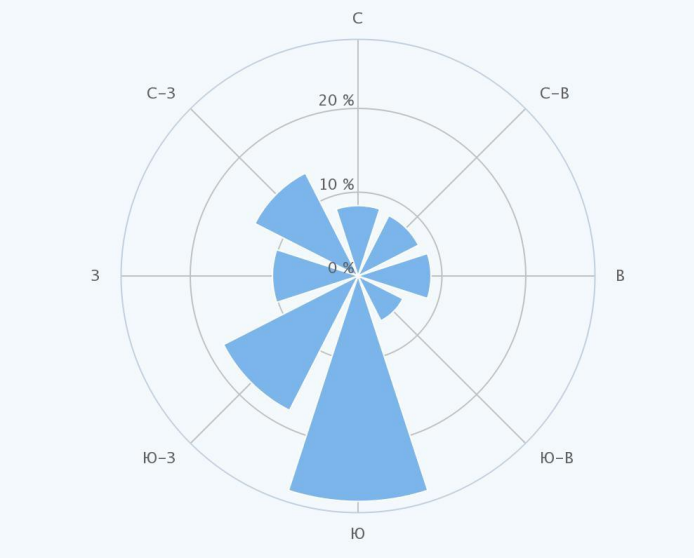


Рисунок 2.3 – График ветра в п. Орлик

Весна и осень короткие и сухие. Весна в Туве наступает в апреле – мае и характеризуется как короткая, ясная, ветреная и сухая. Осень – сухая, солнечная, в сентябре бывают возвраты тепла, которые сопровождаются ясной солнечной погодой и вторичным цветением травянистой растительности в межгорных котловинах (Геология СССР, 1966).

Лето в горах умеренно теплое, короткое и более дождливое. Июльские температуры 19–20 °С тепла в низкогорье, временами жара достигает 35–40°С.

Таблица 2 – Среднемесячная сумма осадков по данным метеостанции в п. Орлик, мм (Геология СССР, 1966)

Среднегодовая	Янв	Фев	Мар	Апр	Май	Июн	Июл	Авг	Сен	Окт	Нояб	Дек
336,7	2,8	1,9	4,8	11,9	27	62,4	98,1	77,3	32,8	11,4	4,2	2,1

2.4 Геологическое строение и тектоника

Северо-восточная часть территории Тувы относится к Алтае-Саянской складчатой области. Общее северо-западное простирание крупнейших хребтов Восточных Саян отвечает простиранию главных тектонических структур. По возрасту складчатых сооружений Восточный Саян делится на северо-восточную, более древнюю (докембрийскую) часть, примыкающую с юго-запада к Сибирской платформе и сложенную метаморфизованными и, как правило, интенсивно дислоцированными породами докембрия, и юго-западную, более молодую (каледонскую) (Объяснительная записка…, 2012).

Основные этапы развития Алтае-Саянской складчатой области – архейский, раннепротерозойский (карельский), средне-позднерифейский, вендско-среднекембрийский, среднекембрийско-ордовикский, девонский, мезозойский, кайнозойский. В геологическом строении территории участвуют стратифицированные образования различного происхождения, состава и возраста от архея до голоцена (Объяснительная записка…, 2012).

Подавляющая часть площади Тувы занята складчатыми сооружениями салаирид и каледонид, только небольшая часть территории Восточной Тувы относится к области докембрийской складчатости. Огромное место в структурах салаирид Восточной Тувы принадлежит массивам нижнепалеозойских гранитоидов, входящих здесь в Восточно-Тувинский гранитоидный пояс.

Территория Восточного Саяна характеризуется прежде всего исключительно широким развитием гранитоидов, преимущественно нижнепалеозойских (позднекембрийских), и среднепалеозойских (девонских) отложений. Крупные батолитообразные массивы нижнепалеозойских гранитоидов, представленных рядом пород от габбро до гранитов, с преобладанием плагиогранитов и кварцевых диоритов

занимают здесь громадные пространства. Только отдельные участки среди них сложены докембрийскими и нижнекембрийскими отложениями (Геология СССР, 1966).

Докембрийские отложения образуют непрерывный разрез, резко несогласно перекрытыми нижнекембрийскими породами. Докембрийские отложения образуют два комплекса: нижний, сложенный гнейсами, кристаллическими сланцами и в меньшей степени мраморами, и верхний, состоящий из сланцев по эффузивам и карбонатно-терригенным породам, образующие единый структурный комплекс с нижнекембрийскими отложениями (Геология СССР, 1966).

Нижнекембрийские отложения представлены исключительно эффузивами и туфами, среди которых наблюдаются редкие линзы известняков. Эффузивы в большей своей части представлены андезитовыми порфиритами (Геология СССР, 1966).

Отличительной чертой геологии Тувы является проявленной здесь интрузивной деятельности. Интрузии развиты преимущественно нижнепалеозойские (позднекембрийские), образующие здесь огромные поля, среди которых расположены участки, сложенные нижнекембрийскими и докембрийскими отложениями. Более молодые отложения здесь практически отсутствуют (Геология СССР, 1966).

Существенным элементом структуры рассматриваемой территории являются многочисленные разломы, определяющие ее складчато-глыбовый характер. Многие из них, являющиеся границами областей разновозрастной складчатости или ограничивающие некоторые другие крупные тектонические структуры, относятся к категории глубинных (Геология СССР, 1966). На исследуемой территории выделяются следующие разломы (Объяснительная записка…, 2012):

Главный Саянский разлом является одной из крупнейших разрывных структур Сибири (рисунок 2.4). На поверхности разлом проявлен совокупностью динамометаморфических, осадочных, магматических, структурных, гидротермально-метасоматических комплексов, характерными элементами рельефа. По совокупности характеристик Главный Саянский разлом относится к категории глубинных, мантийного и корово-мантийного уровня на раннепротерозойском и раннекембрийском и корового – на последующих этапах его эволюции. Разлом прослеживается в северо-западном направлении из бассейна р. Онот на юго-востоке до бассейна р. Агул на северо-западе.

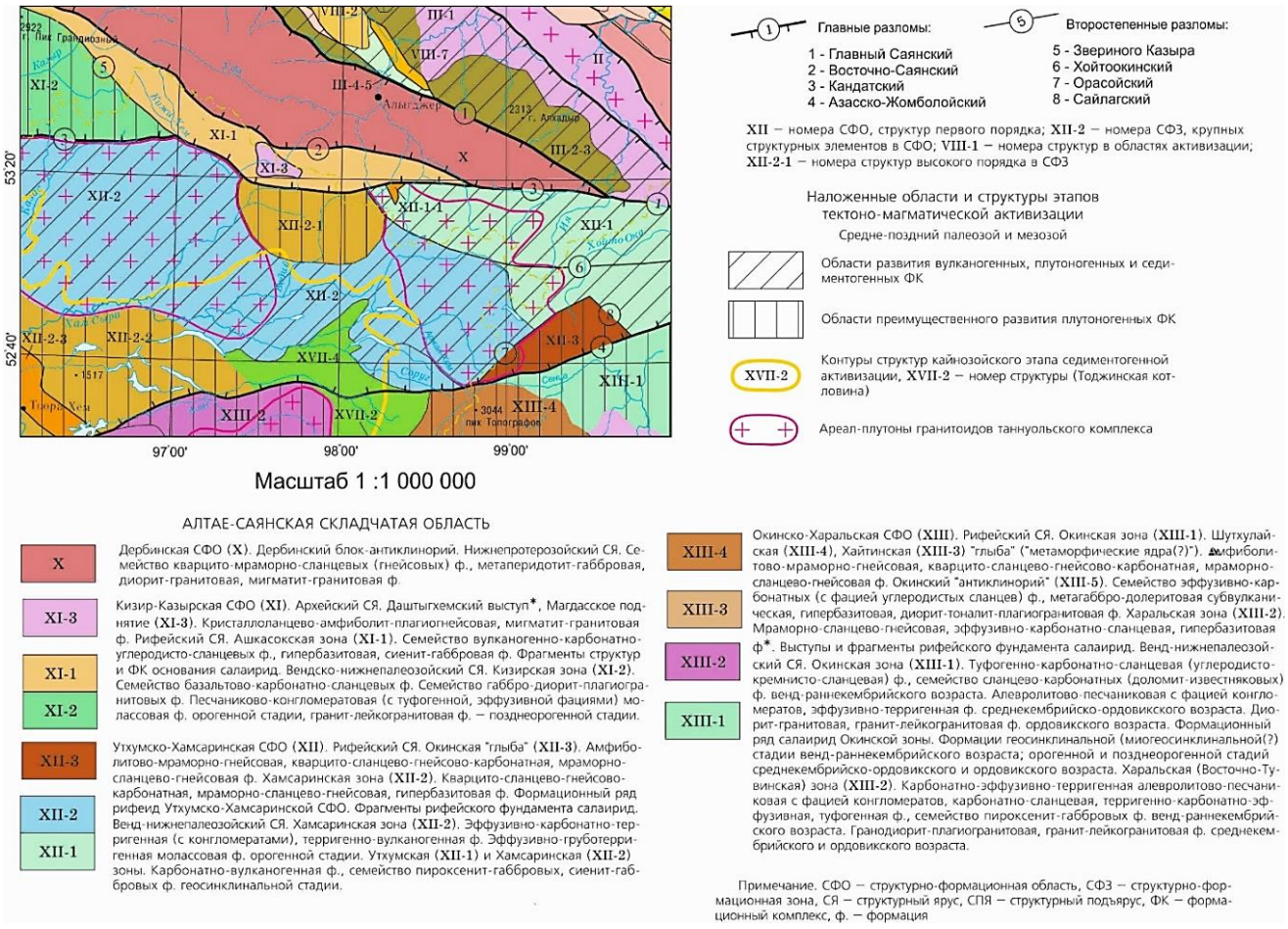


Рисунок 2.4 – Тектоническая схема исследуемого района (Геологическая карта…, 2011)

Восточно-Саянский разлом является одной из крупнейших разрывных структур на исследуемой территории, отделяющим Дербинский блок-антиклинорий, сложенный породами раннепротерозойского возраста, от Казыр-Кизирского «синклинория», сложенного породами рифейского и палеозойского возраста. На территории листа он прослеживается из бассейна Кара-Бурени (где сочленяется с Кандатским разломом) в северо-западном направлении в бассейн Казыра (Объяснительная записка…, 2012).

Кандатский разлом – одна из крупнейших разрывных структур Алтае-Саянской складчатой области. На исследуемой территории прослеживается в широтном направлении из бассейна Утхума на востоке, где под углом 35°причленяется к зоне Главного Саянского разлома в бассейн Казыра. Зона Кандатского разлома контролирует размещение золоторудной, полиметалльно-золоторудной минерализации в фациальном комплексе рифейского и раннепалеозойского возраста, медно-молибденового (Аксугское месторождение), редокометалльного и редкоземельного оруденения (Арысканское месторождение и др.), связанного с фациальным комплексом среднепалеозойского и мезозойского возраста (Объяснительная записка…, 2012).

Азасско-Жомболойский разлом разделяет Утхумско-Хамсаринскую и Окино-Харальскую структурно-формационные области, существенно отличающиеся по особенностям слагающих их пород. Он прослеживается в субширотном, запад-юго-западном направлении из бассейна Большой Белой в бассейн Большого Енисея и далее на запад, где известен как Хемчикско-Азасский разлом. По совокупности признаков, разлом соответствует понятию «*глубинный*». Разлом контролирует размещение золоторудной, полиметаллической минерализации (Хужирско-Илейская рудоносная зона), редкометалльно-редкоземельного оруденения (Билинская МЗ), к нему приурочены источники минеральных вод (Объяснительная записка…, 2012).

В кайнозое Алтае-Саянская складчатая область, в том числе входящая в нее территория Тувы, подверглась тектономагматической активизации, в результате чего в Туве сформировались горные хребты и значительные депрессии, а на востоке произошли крупные излияния базальтов, образовавшие Восточно-Тувинское лавовое нагорье (западная ветвь Южно-Байкальской вулканической области) и протяженные долинные лавовые потоки (Дучков, 2010) (рисунок 2.5). Последнее проявление вулканизма датируется 1–2 тыс. лет назад (Жом-Болокская лавовая река) (Кужугет, 2016).

Восточная Тува является наиболее сейсмоактивной частью Алтае-Саянской складчатой области. Аномальность теплового режима литосферы Восточной Тувы подтверждается проявлениями позднекайнозойского вулканизма плиоцен-плейстоцен-голоценового этапа, многочисленными термальными источниками, кроме того, оценки теплового потока и геофизические данные, свидетельствуют о высоких температурах и активном глубинном тепломассопотоке в недрах Восточной Тувы (Дучков, 2010; Рычкова, 2007; Ярмолюк, 2001).

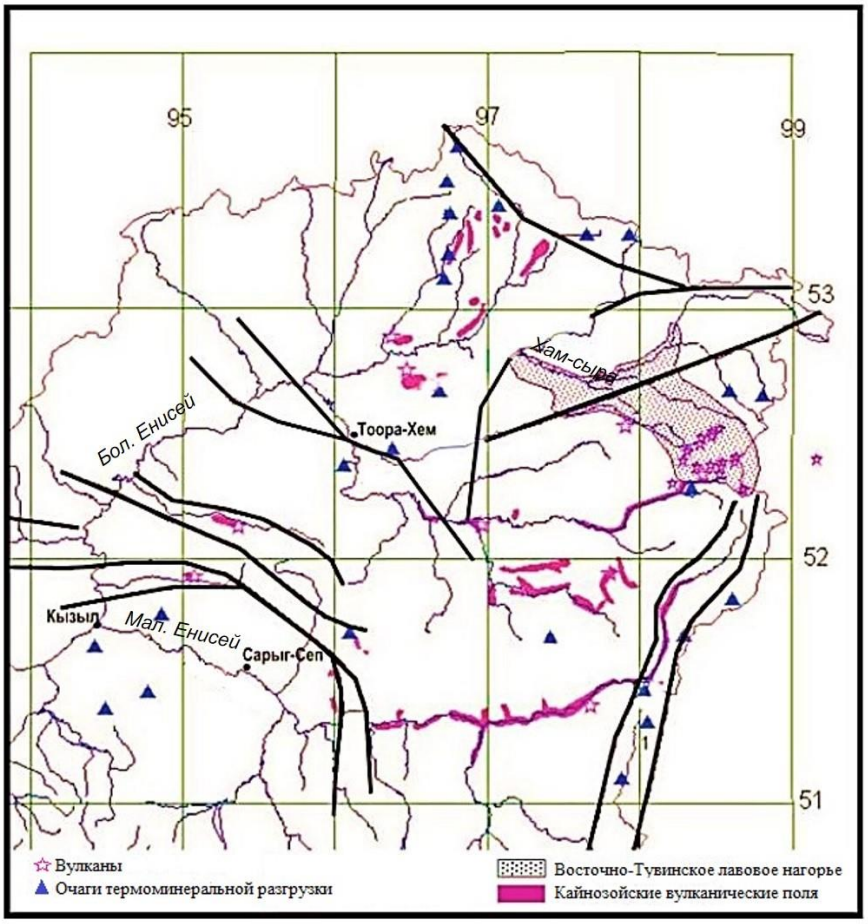


Рисунок 2.5 – Зоны проявления новейшего вулканизма в Туве, связанные с Восточно-Тувинским вулканическим ареалом (Кужугет, 2016)

Магматические и метаморфические образования широко распространены в восточных районах Тувы, где значительные площади сложены метаморфическими толщами докембрия, докембрийскими гранитными интрузиями и крупными массивами гранитоидов позднекембрийского таннуольского интрузивного комплекса. Магматические образования весьма различны по петрографическому составу, формационному типу и геологическому возрасту (Геология СССР, 1966).

Выделяется пять эпох магматизма повышенной активности: байкальская, салаирская, собственно каледонская, девонская и герцинская. Кроме того, в мезозое и кайнозое имел место вулканизм (Геология СССР, 1966).

На протяжении палеозоя максимальной активности магматизм достиг в салаирскую эпоху, затем периодически возобновлялся в несколько ослабленном виде, причем не закончился и в конце каледонского этапа развития структур Тувы, и

незначительно проявлялся в герцинском и, возможно, в мезозойском этапах (Геология СССР, 1966).

Даштыгхемский комплекс плагиогранитовый (mγAR₂d) распространен только в поле развития даштыгхемской толщи нижнего архея, структурно приурочен к локальному выступу раннеархейского основания рифейского Ашкасокского прогиба. Комплекс представлен мелкими преимущественно плагиогранитами и гнейсо-плагиогранитами, согласно залегающими с вмещающими их отложениями (Объяснительная записка…, 2012).

Казырский комплекс сиенит-габбровый (γRF₃k) объединяет массивы, образующие пояс северо-западного и субширотного простирания протяженностью около 150 км, в пределах Казыр-Кизырской структурно формационной области. Все массивы приурочены к Восточно-Саянскому разлому и расположены только в поле развития пород позднерифейского возраста в Ашкасокском прогибе. Контакты с вмещающими породами рвущие интрузивные с образованием зон роговиков и скарнов. В составе комплекса преобладают габбро, оливиновые габбро, рудные габбро, троктолиты, присутствуют пироксениты, перидотиты, анортозиты, габбро-нориты, реже – сиениты, в том числе оливинсодержащие (Объяснительная записка…, 2012).

Актовракский комплекс дунит-гарцбургитовый *(σRF₃a).* В составе комплекса гарцбургиты, дуниты, лерцолиты, верлиты, пироксениты, серпентиниты образуют тела линзовидной, контролируемые зонами крупных региональных разломов (Кандатский, Азасско-Жомболойский) (Объяснительная записка…, 2012).

Хойтоокинский комплекс пироксенит-габбровый (ν€₂h). Небольшие массивы юго-западного крыла Главного Саянского разлома имеют вытянутую в северо-западном направлении форму и извилистые контуры. Комплекс представлен пироксеновыми, пироксен-роговообманковыми, роговообманковыми и оливиновыми габбро, габбро-норитами, биотит-пироксеновыми, биотит-пироксен-роговообманковыми, пироксеновыми (авгит, гиперстен) диоритами, габбро-диоритами, пироксенитами, перидотитами (Объяснительная записка…, 2012).

Ольховский комплекс габбродиорит-гранодиоритовый (ν−γδ€₂o) распространен преимущественно в Казыр-Кизырской структурно–формационном комплексе, частично в юго-западном крыле Дербинского «блок-антиклинория», где образует серию массивов и ряд останцов среди гранитоидов беллыкского комплекса. Массивы имеют двухфазное

строение. К первой относятся габбро, габбродиориты, диориты и габбронориты. Вторая фаза проявлена во всех массивах и представлена диоритами, гранодиоритами, плагиогранитами, тоналитами и пегматитами (Объяснительная записка…, 2012).

Таннуольский комплекс гранодиорит-плагиогранитовый (pγ€2t). В составе комплекса выделяются плагиограниты, плагиогранит-порфиры, гранодиориты, объединенные в одну фазу, которая сопровождается жильно-дайковой фацией диоритовых порфиритов, пегматитов, гранит-аплитов, гранит-порфиров (Объяснительная записка…, 2012).

Беллыкский комплекс лейкогранит-гранитовый (lγO_2bl) распространен в Казыр–Кизирской структурно–формационном комплексе. Комплекс представлен как крупными массивами и мелкими телами. В составе комплекса выделяются две фазы. Первая фаза сложена биотитовыми, биотит-амфиболовыми гранитами, иногда порфировидными, реже гранодиоритами. Вторую фазу слагают лейкократовые граниты, амазонитовые граниты мелкозернистые (Объяснительная записка…, 2012).

Бреньский комплекс сиенит-граносиенит-гранитовый (γξ$D1–O_3$br) выделен из состава таннуольского комплекса. Представлен гранитами умереннощелочными, лейкократовыми гранитами, граносиенитами, кварцевыми сиенитами, монцонитами, гранодиоритами, граносиенит-порфирами и пегматитами. Породы комплекса образуют массивы изометричной и неправильной формы в Хамсаринской и Харальской (Восточно-Тувинской) структурно–формационной зоне (Объяснительная записка…, 2012).

Аксугский комплекс габбро-плагиогранит-диоритовый (γδD_1a) малых интрузий выделен на месторождении Ак-Суг. В составе его выделяются граниты, гранодиориты, тоналиты, кварцевые диориты, диориты, габбро-диориты, плагиограниты, габбро. Комплекс представлен небольшим массивом и мелкими телами. Форма тел штокообразная, распространены в северном крыле Кандатского разлома в Казыр-Кизирской структурно–формационной зоне (верховья рек Канзас, Кадыр-Ос и по левому борту р. Кижи-Хем, в среднем ее течении). Структурно массивы приурочены к узлам пересечения разломов, в т. ч. Кандатского и оперяющих его разломов северо-западного направления (массив Аксугский). Контакты с вмещающими габброидами хойтоокинского, гранитоидами таннуольского комплексов и охемской свиты резкие интрузивные с незначительным по мощности экзоконтактовым окварцеванием (Объяснительная записка…, 2012).

Сайбарский комплекс щелочных и нефелиновых сиенитов (EξD₁s). Представлен многочисленными интрузиями щелочных пород в рамках Кизирской структурно–формационной зоне и на стыке с Дербинским антиклинорием. В составе комплекса выделяются сиениты нефелиновые, эгириновые, арфведсонитовые, нордмаркитовые, а также дайки щелочных пегматитов и сиенит-порфиров. Как правило, массивы комплекса приурочены к зонам разломов (разлом Звериного Казыра и др.) и группируются в виде поясов северо-западного простирания (Объяснительная записка…, 2012).

Арысканский комплекс щелочных гранитов и апогранитов (ElγT₁a) выделен в Алтае-Саянской складчатой области в бассейне р. Ак-Суг в Казыр-Кизирской структуре структурно–формационной области (СФО). Породы комплекса слагают мелкие штокообразные тела в бассейнах рек Акс-Суг, Казыр, Анныяк-Торгу-Ос-Хем (Казыр-Кизирская СФО), верховья р. Хойто-Ока, бассейны рек Жомболок, Мунгалык (Утхумско-Хамсаринская СФО). Комплекс представлен гранитами эгирин-рибекитовыми, биотит-лепидолитовыми, полилитионитовыми, лейкогранитами щелочными, онгонитами. Размещение их контролируется зонами крупных разломов – Кандатского, Азасско-Жомболойского, Звериного Казира, Хойтоокинского. Интрузии комплекса прорывают разновозрастные образования – от позднего рифея до девона (или ордовика) (Объяснительная записка…, 2012).

2.5 Гидрогеологические условия

По данным (Государственный доклад о состоянии …, 2018) вся территория Республика Тыва принадлежит к крупной трансграничной гидрогеологической структуры 1–го порядка – Саяно–Алтайской сложной гидрогеологической складчатой области (СГСО). Внутри Алтае-Саянской СГСО на территории Тывы выделены Саяно-Тувинская и Сангиленская ГСО – структуры 2-ого порядка. Эти структуры, в свою очередь, состоят из структуры 3-го порядка – гидрогеологических массивов и межгорных артезианских бассейнов. Первые преимущественно с корово-жильным и корово-блоково-жильным, вторые с блоково-пластовым и пластово-блоковым типом гидрогеологических тел.

Территория Саяно-Алтайской гидрогеологической складчатой области характеризуется развитием локального проморожения (прерывистого характера вечной

мерзлоты), что сказывается на условиях залегания и динамике подземных вод (Объяснительная записка…, 2012), а также низкими температурами подземных вод. В связи с этим основное влияние на формирование их химического состава оказывает состав атмосферных осадков (Гидрогеология СССР, 1972).

Для горных районов характерна гидрохимическая зональность, связанная с геоморфологическими условиями и гипсометрическим положением выходов подземных вод. Слабая минерализация подземных вод высокогорных районов определяется кратковременностью взаимодействия вод с вмещающими породами, промытостью пород, высокими значениями модулей подземного стока (2–5 л/с·км^2) (Гидрогеология СССР, 1972).

Образованию единой системы способствуют отсутствие региональных водоупоров (за исключением местами криогенного), наличие большого количества глубинных, региональных и более мелких разломов. В основном, выделяется первый гидрогеологический этаж. Подземные воды изучены до глубины 200–300 м, местами до 600 м.

Распространение основных водоносных горизонтов и комплексов, границы гидрогеологических структур 2–3 порядка показаны на рисунке 2.6.

Преимущественным распространением пользуются литифицированные трещиноватые осадочные, эффузивно-осадочные, а также кристаллические метаморфические и плутонические породы различного возраста. Межгорные впадины выполнены мощным комплексом кайнозойских образований (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Большим распространением пользуются *воды четвертичного водоносного комплекса*, связанные с широкой сетью речных долин Енисейского бассейнов, питание которых происходит за счет атмосферных осадков. Водовмещающими являются аллювиальные, флювиогляциальные, делювиальные, элювиально-делювиальные отложения водоразделов, склонов и днищ долин. Четвертичные отложения, мощностью 10–15 м, в горноскладчатых районах распространены ограничено и занимают небольшие участки, приуроченные к долинам рек и центральным частям мелких котловин.

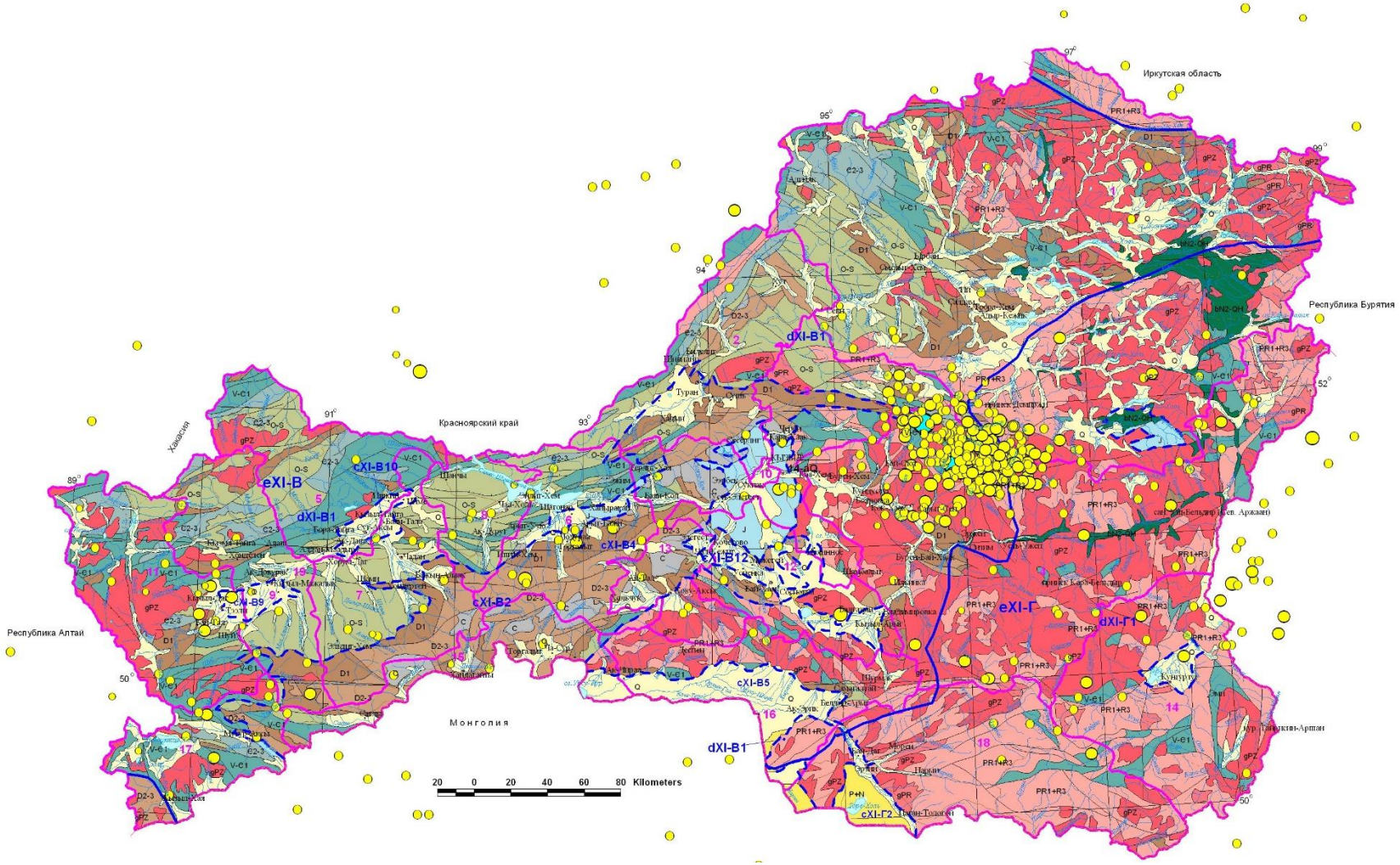


Рисунок 2.6 – Схема распространения основных водоносных горизонтов и комплексов. Масштаб 1:2 000 000 (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Условные обозначения к рисунку 2.6

1. Подземные воды

Распространение основных горизонтов и комплексов

Q — Водоносный четвертичный комплекс. Аллювиальные, аллювиально-пролювиальные, делювиально-пролювиальные, озерные, ледниковые, флювиогляциальные отложения. Галечники, валунники, пески, супеси, суглинки, глины, глыбы, щебень

N_2-Q_H — Водоносный плиоцен-голоценовый вулканогенный горизонт. Базальты

P+N — Водоносный (относительно водоупорный) палеогеновый и неогеновый комплекс. Галечники, суглинки, глины, пески, супеси

J — Водоносный юрский комплекс. Песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты, гравелиты, угли

C — Водоносный каменноугольный комплекс. Песчаники, конгломераты, алевролиты, аргиллиты. угли

D_{2-3} — Водоносный средне- и верхнедевонский комплекс. Песчаники, алевролиты, конгломераты, гравелиты, известняки

D_1 — Водоносная нижнедевонская зона. Песчаники, алевролиты, известняки, мергели, андезиты, базальты, риолиты, туфы, конгломераты, гравелиты

O-S — Водоносная ордовик-силурийская зона. Песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки, мергели, конгломераты, гравелиты

$Є_{2-3}$ — Водоносная средне-верхнекембрийская зона. Конгломераты, песчаники, алевролиты, аргиллиты

V-$Є_1$ — Водоносная венд-нижнекембрийская зона. Песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы, метабазальты, туфы, метатуфы, кварциты, известняки, доломиты

PR_1+R_3 — Водоносная нижнепротерозойская и верхнерифейская зона. Сланцы, гнейсы, известняки, мраморы, кварциты, андезиты, базальты, риолиты, дациты, туфы

gPZ — Водоносная палеозойская зона плутонических пород. Граниты, гранодиориты, диориты, габбродиориты, габбро, тоналиты, пегматиты

gPR — Водоносная протерозойская зона плутонических пород. Граниты, гранодиориты, диориты, габбродиориты, габбро

Границы между гидрогеологическими подразделениями

а б — Разломы: а - достоверные, б - предполагаемые

Границы гидрогеологических структур:
а - 2 порядка - eXI-В - Саяно-Тувинская ГСО, eXI-Г - Сангиленская ГСО;
б - 3 порядка - dXI-В1 - Саяно-Алтайский ГМ, cXI-В2 - Тувинский МАБ, cXI-В3 - Улугхемский МАБ, cXI-В4 - Усть-Торгалыкский МАБ, cXI-В5 - Убсунурский МАБ, cXI-В9 - Талайлыгский МАБ, cXI-В10 - Хемчикский МАБ, cXI-В12 - Межегейский МАБ, cXI-В13 - Сойский МАБ, dXI-Г1 - Сангилено-Удинский ГМ, cXI-Г2 - Тесхемский МАБ, cXI-Г3 - Серлигхемский МАБ, cXI-Г5 - Терехольский МАБ

2. Прочие обозначения

а в б г д — Сейсмособытия в 2010-2014 гг. с магнитудой:
а - менее 3, б - 3-4, в - более 4 до 5, г - более 5 до 6, д - более 6

Автодороги с покрытием

Грунтовые дороги

Административный центр Республики Тыва - г. Кызыл

Центры административных районов

14 — Границы административных районов и их номера.
По номерам - 1 - Тоджинский, 2 - Пий-Хемский, 3 - Кызылский, 4 - Каа-Хемский, 5 - Сут-Хольский, 6 - Улуг-Хемский, 7 - Дзун-Хемчикский, 8 - Чаа-Хольский, 9 - Барун-Хемчикский, 10 - г. Кызыл, 11 - Бай-Тайгинский, 12 - Тандинский, 13 - Чеди-Хольский, 14 - Тере-Хольский, 15 - Овюрский, 16 - Тес-Хемский, 17 - Монгун-Тайгинский, 18 - Эрзинский, 19 - г. Ак-Довурак

Государственная граница РФ

Особо охраняемые территории:
заповедники - 2 - Азасский, кластеры Саяно-Шушенского заповедника - 3 - Хан-Дээр, 11 - Кара-Холь, кластеры заповедника "Убсу-Нурская котловина" - 19 - Арысканныг, 20 - Орукку-Шынаа, 21 - Убсу-Нур, 22 - Улар, 23 - Монгун-Тайга, 24 - Ямаалыг, 25 - Цугер Элс, заказники - 1 - Хутинский, 4 - Тапсинский, 5 - Тайга, 6 - Ээрбекский, 7 - Шанский, 8 - Ондумский, 9 - Дерзигский, 10 - Уш-Бельдирский, 12 - Сут-Хольский, 13 - Каъкский, 14 - Балгазынский, 15 - Чаа-Хольский, 16 - Чагытайский, 17 - Шеминский, 18 - Аянгатинский, 26 - Дургенский

Примечание: Вся территория Республики Тыва входит в состав Алтае-Саянской сложной гидрогеологической области (гидрогеологической структуры 1 порядка).

Все реки Тувы протекают в долинах, выполненных значительными по мощности террасированными аллювиальными отложениями – песчано-галечными, с суглинистыми прослоями, в горных районах более грубыми. Четвертичные отложения являются наиболее перспективными для водоснабжения. Подземные воды рыхлых четвертичных отложений и по составу являются пресными, с минерализацией менее 0,3 г/л, реже до 1 г/л, гидрокарбонатными кальциевыми, развиты вблизи водоразделов, в верховьях речных долин (таблица 3) (Гидрогеология СССР, 1972; Объяснительная записка…, 2012).

Таблица 3 – Водоностность четвертичных аллювиальных отложений Восточно-Саянского гидрогеологического массива (Гидрогеология СССР, 1972)

Наименование водопункта	Водовмещающие породы	Дебит, л/с	М*, г/л	Т, °С	Компоненты, мг/л					
					$Na^+ + K^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Родник в д. Жаровское	Галечник, песок	2,5	0,14	9	12,9	2,3	34,3	7,02	4,5	64

Примечание. М – минерализация.

Воды четвертичных отложений, часто совместно с гидравлически связанными с ними водами юрских, силурийских и ордовикских отложений, плутонических образований широко используются для централизованного и нецентрализованного водоснабжения для хозяйственно-питьевых, производственно-технических целей, орошения, обводнения пастбищ, водоотбор из них составляет более 80% общего водоотбора из подземных источников по республике (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Относительно водоносный (относительно водоупорный) палеоген-неогеновый комплекс распространен, в основном, в южной части республики в пределах Убсунурского и Тес-Хемского межгорных артезианских бассейнов (МАБ), а также выполняет ряд впадин в Улуг-Хемском МАБ. Является местным водоупором. Представлен глинами, суглинками, с включениями дресвы, щебня, гальки, валунов с прослоями и линзами валунно-галечных отложений с песчаным заполнителем. Мощность 3–175 м. К водоносным прослоям валунно-галечных отложений приурочена максимальная водообильность комплекса, минимальная – к глинистым отложениям с включением дресвы, щебня. Воды поровые пластовые, в основном, напорные. Дебиты скважин – 0,3–5,7 л/с. Воды пресные и слабосолоноватые с минерализацией 0,1–1,3 г/дм^3, умеренно жесткие и жесткие гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-

гидрокарбонатные кальциево-магниевые, магниево-натриевые и смешанные по катионам, pH 7,2–8 (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносный юрский комплекс (J) распространен в центральной части Тывы в Улуг-Хемском МАБ и небольшим пятном в Усть-Торгалыкском МАБ. Подземные воды трещинно-пластового, реже трещинно-жильного типа содержатся в песчаниках с прослоями гравелитов и конгломератов, алевролитах и пластах каменного угля. Трещинно-пластовые безнапорные воды развиты в верхней части разреза, где нет водоупорных слоев. В нижних и средних частях разреза появляются напорные трещинно-пластовые воды. Водоупорные невыдержанные по простиранию слои представлены не трещиноватыми алевролитами и аргиллитами. Мощность комплекса 22–493 м, глубина залегания кровли 21–140 м. Пьезометрические уровни устанавливаются на глубинах 0–75 м, иногда выше поверхности земли на 3 м. Дебиты скважин колеблются от 0,3 до 13 л/с. Химический состав вод пестрый, меняется как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении от гидрокарбонатного натриево-кальциевого и натриево-магниевого (зона активного водообмена) до гидрокарбонатно-сульфатного магниево-натриевого (зона замедленного водообмена) с минерализацией, в основном, 0,3–2,4 г/дм^3, pH 7–7,8, общая жесткость 3,1-16,2 ммоль/дм^3. Юрские угленосные породы на кремнисто-карбонатном цементе насыщены сульфидными минералами, которые в процессе разложения образуют гидрокарбонаты и сульфаты с выделением сероводорода, поэтому на участках, удаленных от рек, воды часто имеют легкий сероводородный запах (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносный каменноугольный комплекс (C) имеет незначительное распространение в Тувинском межгорном прогибе (Центрально-Тувинская ГСО). Водовмещающие породы – песчаники, конгломераты, алевролиты, гравелиты, которые слагают синклинальные структуры. Общая мощность отложений до 1200–1500 м. Воды, в основном, трещинно-пластовые, безнапорные и напорные. Напор над кровлей 13–128 м, глубина залегания кровли 8–168 м. В разрезе имеются водоупорные прослои, сложенные аргиллитами и туффитами. Наименее обводнены алевролиты, дебиты родников 0,05–0,15 л/с, обычно – 0,1–0,15 л/с. Более водообильны песчаники, дебиты родников 0,1–1,0 л/с, чаще 0,3–0,5 л/с, иногда до 11–53 л/с. Удельные дебиты скважин 0,004–7,3 л/с. Воды в верхней части комплекса пресные, гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые с минерализацией 0,3–0,8 г/дм^3. В нижней, менее промытой части

комплекса минерализация повышается до 1,2–1,7 г/дм^3, состав меняется до гидрокарбонатно-сульфатного кальциево-натриевого. Воды нейтральные до слабощелочных, с общей жесткостью 0,5–9,9 ммоль/дм^3. Эксплуатируются одиночными водозаборами (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносный девонский комплекс (D) наиболее широко распространен в Центрально-Тувинской ГСО (девонские породы выполняют Тувинский межгорный прогиб). Внутри зоны в силу близости структурно-формационного положения и литолого-петрографического состава выделяются два гидрогеологических подразделения – водоносная средне-верхнедевонская и нижнедевонская зоны. Состав водовмещающих пород соответственно терригенный и вулканогенно-терригенный. Подземные воды приурочены к верхней выветрелой части разреза и к зонам нарушений. Вскрытая мощность обводненных пород – 226 метров. Глубина залегания кровли изменяется от 7 до 182 м, иногда 225-230 м. Удельные дебиты скважин – от 0,0003 до 16 л/с (преобладают значения 0,1–0,3 л/с). Дебиты родников изменяются от 0,2 до 14 л/с. Воды трещинно-пластовые и трещинно-жильные, безнапорные и напорные. Напор в единичных скважинах достигает 183–288 м и обусловлен наличием в верхней части разреза слабопроницаемых палеогеновых и неогеновых отложений мощностью до 290 м. Воды преимущественно пресные с минерализацией 0,1 – 0,9 г/дм^3, гидрокарбонатные магниево-кальциевые, в интервале минерализации 0,6-0,9 г/дм^3 сульфатно-гидрокарбонатные смешанные по катионам. В условиях затрудненного водообмена и в зонах разломов встречаются воды с минерализацией 1,0–1,5 г/дм^3 гидрокарбонатно-сульфатные магниево-натриевые и 3,2 г/дм^3 – сульфатные натриево-магниевые (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносная ордовикско-силурийская зона (O-S) широко развита на западе в Хемчикском и Толайлыгском МАБ и на севере Тывы в Саяно-Алтайском гидрогеологическом массиве (ГМ), объединяет 5 свит шемушдагской серии ордовика и 5 свит силура. Водовмещающие породы (песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки, мергели, конгломераты, гравелиты) характеризуются преимущественно трещинным и в меньшей степени карстовым типом проницаемости. Воды безнапорные и напорные. Глубина залегания подземных вод колеблется от 6–10 м в долинах рек до 152 м на горных склонах и водоразделах. Водообильность пород зоны неравномерна, в целом невысокая. Расходы родников колеблются от 0,1 до 5,2 л/с. В целом для водоносной зоны характерны

пресные воды гидрокарбонатные кальциево-магниевые с минерализацией 0,1–0,5 г/дм^3 и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые с минерализацией 0,6–1,2 г/дм^3. С увеличением глубины залегания, а также в тектонических зонах разгрузки возрастает содержание солей, в их составе сульфаты и хлориды занимают доминирующее положение (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносная средне-верхнекембрийская зона ($\mathcal{C}_{2-3}$) распространена на северо-западе и севере территории, в Саяно-Алтайском ГМ в Саяно-Тувинской ГСО. Водовмещающими породами являются конгломераты, песчаники, алевролиты, аргиллиты даштыгхемской, каратошской свит. По условиям залегания и циркуляции подземные воды трещинного и трещинно-жильного типа. Глубина залегания подземных вод от 30 до 83 м. Водообильность пород низкая, расходы родников от 0,1 до 18 л/с (преобладают 0,5–4 л/с). Подземные воды пресные с минерализацией 0,1–0,5 г/дм^3 гидрокарбонатные магниево-кальциевые и сульфатно-гидрокарбонатные смешанные по катионам (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносная венд-нижнекембрийская зона (V-$\mathcal{C}_1$) распространена в восточной и центральной части республики в Саяно-Алтайском гидрогеологическом массиве и незначительно на востоке в Сангилено-Удинском гидрогеологическом массиве в Сангиленской ГСО. Водовмещающие породы (песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы, метабазальты, туфы, кварциты, известняки, доломиты) имеют высокую степень литификации и характеризуются преимущественно трещинным и в меньшей мере карстовым типом проницаемости. Глубина залегания подземных вод в зависимости от положения в рельефе изменяется от 1 до 266 м. Водообильность пород зоны, в связи с пестротой литологического состава, неравномерна. Расходы родников колеблются от 0,1 до 4 л/с. По химическому составу преобладают гидрокарбонатные магниево-кальциевые воды с минерализацией 0,1–0,5 г/дм^3 и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые с минерализацией 0,6-0,9 г/дм^3. При повышении минерализации до 1,0–1,9 г/дм^3 состав становится сульфатным магниево-кальциевым или хлоридным магниево-натриевым (в зонах разломов) (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносная нижнепротерозойская и верхнерифейская зона (PR_1+R_3) широко распространена в пределах Сангиленской ГСО и на ограниченных площадях на востоке, в Саяно-Алтайском ГМ. Литологический состав водовмещающих пород разнообразен: сланцы, гнейсы, известняки, мраморы, кварциты, андезиты, базальты, риолиты, дациты,

туфы. Высокая степень метаморфизма пород обуславливает развитие трещинного типа их проницаемости. В гольцовой зоне (абс. отм. 2000 м и выше) верхняя трещиноватая часть разреза находится в многолетнемерзлом состоянии. Вода здесь находится в виде льда, выполняющего трещины верхней части разреза (50–100 м), играя роль водоупора, препятствующего инфильтрации атмосферных осадков. Скважинами водоносная зона вскрыта на глубине от 3 до 186 м. Воды безнапорные и напорные. Напор (до 80 м) обусловлен перекрытием трещиноватой зоны слабопроницаемыми неогеновыми и палеогеновыми образованиями. Водообильность пород незначительна. Дебиты родников колеблются от 0,1 до 20 л/с. Преобладают пресные воды с минерализацией 0,1–0,8 г/дм^3 гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Водоносная палеозойская зона плутонических пород (γPZ) особенно широко развита в пределах Восточной части Тывы (Саяно-Алтайский и Сангилено-Удинский ГМ). Водовмещающими породами являются различные по составу интрузивные образования – от основных до кислых в возрастном диапазоне от кембрия до девона. Объединение столь разных образований в единую водоносную зону обусловлено единым для них трещинным типом проницаемости, развитым в зоне экзогенной трещиноватости и в зонах тектонических нарушений, а также близкими условиями питания, транзита и разгрузки. Глубина залегания подземных вод изменяется от 2–5 м в тальвегах логов до144 м на склонах и водоразделах. Водообильность интрузивных пород по имеющимся данным характеризуется удельными дебитами скважин от 0,0001 л/с до 2,5 л/с (преобладают значения 0,01–0,2 л/с) и расходами родников от 0,1 до 20 л/с. Воды преимущественно безнапорные. Напор в отдельных скважинах обусловлен наличием слабопроницаемых или мерзлых пород. В высокогорных районах, приуроченных к областям питания, развиты ультрапресные воды с минерализацией 0,03–0,1 г/дм^3 хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые, в среднегорных районах – пресные с минерализацией 0,2–1,0 г/дм^3 гидрокарбонатные магниево-кальциевые и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые (таблица 4).

В областях континентального засоления и на отдельных участках низкогорного рельефа, а также в зонах тектонических нарушений развиты гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые и хлоридно-сульфатные кальциево-магниевые воды с минерализацией 1–1,5 г/дм^3 (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

Таблица 4 – Водоностность интрузивных пород Восточно–Саянского гидрогеологического массива (Гидрогеология СССР, 1972)

Наименование водопункта	Дебит, л/с	Минерализация, г/л	T, °C	Компоненты, мг/л					
				$Na^+ + K^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
В северо-западной части прииска Жайма	1,2	0,14	3	7,4	3,7	39,6	8,8	12	128
В 2,5 км от д. Поповки	1,4	0,2	7	13,0	8,4	23,9	3,3	6,5	149,4

На участках сопряжения мощных разломов в зонах разгрузки встречаются минеральные термальные или радоновые воды. На востоке республики разведано Уш-Бельдирское месторождение минеральных вод (кремнистые термальные азотные гидрокарбонатные натриевые), в западной части – Шивелигское месторождение радоновых вод, и др.

Атмосферные осадки являются основным источником питания всех гидрогеологических подразделений, которые фильтруются через поры и трещины в породах зоны аэрации и попадающие в водоносные зоны, и перетекание вод из гипсометрически выше лежащих водоносных подразделений. За счет поверхностных вод осуществляется также питание аллювиального горизонта. Разгрузка подземных вод происходит в речные долины, родниковым стоком и в смежные водоносные подразделения.

Основными областями питания являются горные сооружения Западного и Восточного Танну-Ола, Западного Саяна, Восточно-Тувинского нагорья и нагорья Сангилен. Минерализация подземных вод зависит от многих факторов – скорости водообмена, состава вмещающих пород, глубины залегания и т.п., общей закономерностью является ее увеличение от горных районов к котловинам, за исключением вод прирусловых и пойменных отложений основной дрены – Енисея и его притоков (Государственный мониторинг состояния…, 2014).

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являются холодные и термальные углекислые воды севера-востока Тувы – природный комплекс «Чойганские минеральные воды», родники Исвен, Даштыг-Хем, группа источников Кадыр-Ос, Соруг.

Всего автором было проанализировано 40 проб вод, отобранных на территории северо-востока Тувы. Отбор проб подземных вод проводился автором во время полевых маршрутов в 2013 г. и 2016 г. в составе научной экспедиции, организованной Лабораторией аржаанологии и туризма (ООО «АржаанЛаб» г. Кызыл) совместно с сотрудниками проблемной научно-исследовательской лабораторией гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» ИПР ТПУ и коллегами из Института земной коры СО РАН (г. Иркутск).

Полевое исследование включало в себя описание источников, отбор проб воды, растворенного и свободного газа. На месте пробоотбора измерялись параметры быстроменяющихся компонентов: температура, удельная электропроводность, Eh, pH при помощи анализатора Water Test Hanna instruments. Географические координаты были сняты с помощью GPS.

Вода для анализа макрокомпонентного состава отбиралась в пластиковую посуду объемом 1,5 л. Концентрации SO_4^{2-}, Cl^-, F^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ были определены методом ионной хроматографии (ICS 1000), концентрации HCO_3^- определялись методом титрования раствором (0,1 моль) HCl, концентрации кремния атомно-абсорбционной спектрометрией. Концентрация свободной углекислоты определялась из отобранной пробы воды в 50 мл центрифужные пластиковые пробирки с добавлением консерванта NaOH.

Для анализа микрокомпонентного состава вод пробы отфильтровывались через целлюлозный фильтр (0,45 мкм) в пластиковые пробирки с малой сорбционной способностью объемом 50 мл на месте отбора для удаления взвеси. Микрокомпонентный состав вод анализировался с использованием масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой на приборе NexION 300 фирмы Perkin-Elmer. Анализ проводился по программе общего количественного анализа. Комплексный анализ вещественного состава вод выполнены в аккредитованной проблемной научно-

исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ).

Определение стабильных изотопов проводилось в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Геомодель» (г. Санкт-Петербург, Россия). Пробы воды были отфильтрованы через целлюлозный фильтр (0,45 μm) в пластиковые пробирки с малой сорбционной способностью объемом 50 мл для определения изотопов ^{18}O и ^{2}H. Измерения выполнены методом инфракрасной лазерной спектометрии на спектрометре Picarro L-2120i с V-SMOW-2, GISP, SLAP, USGS45 и USGS46 и точность ± 0,1 ‰ для $\delta^{18}O$ и ± 1 ‰ для $\delta^{2}H$. Результаты приводятся в промилле относительно стандарта SMOW.

Для определения изотопного состава углерода $\delta^{13}C$ в гидрокарбонат-ионе ($\delta^{13}C_{DIC}$) пробы воды отбирались в стеклянную 50 мл тару. Анализ выполнен в Лаборатории изотопно-аналитических методов Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН) (г. Новосибирск, Россия) на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 253, снабженного приставкой онлайн-пробоподготовки «GasBench II» с использованием стандартных методик пробоподготовки. В качестве стандартов для измерений были использованы международные стандарты NBS-18 и NBS-19 и ряд внутренних стандартов. Погрешность определения $\delta^{13}C$ не превышала ±0,1‰.

Газовая проба отобрана в стеклянную посуду объемом 0,2 л вакуумным способом с использованием полевого шприца-дегазатора В.А. Зуева для определения водорастворенных газов. Методика отбора заключается в создании вакуума в рабочем цилиндре дегазатора путем пережима, опущенного в исследуемую воду, свободного конца водозаборного шланга и выкручивания поршня до упора. Затем под водой освобождают шланг от зажима и происходит самопроизвольное всасывание воды, ее распыление в полости рабочего цилиндра и дегазация. После дегазации переводят газ в емкость для транспортировки, заполненную водой (Зуев, 1993). Заполнение шприц-дегазатора газом происходило одним циклом дегазации.

Пробы свободного газа отбирались в стеклянные бутылки объемом 0,2 л методом вытеснения. Бутылку предварительно заполняли водой из источника, затем переворачивали вверх дном и помещали в источник так, чтобы в нее не попал атмосферный воздух. Вода из бутылки вытеснялась выделяющимся газом, собираемым

пластиковой воронкой, а сам сосуд заполнялся свободным газом, после чего он закрывался под водой резиновой пробкой. Внутри оставалась небольшая водяная пробка высотой 2–3 см.

Определение газового состава (азота, кислорода, диоксида углерода) осуществлялось в ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ на аппаратно-программном комплексе (АПК) на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 2000 М» с программным обеспечением «Хроматэк-Аналитик» с использованием двух детекторов по теплопроводности (ДТП) и двух стальных насадочных колонок длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненных Hayesep R с фракции от 80 до 100 меш и цеолитами CaA с фракцией от 80 до 100 меш. Объемную долю газа вычисляли с помощью программного обеспечения по методу абсолютной градуировки. Для градуировки прибора использованы поверочные газовые смеси (ПГС) производства ВНИИМ им Д.И. Менделеева и ООО Мониторинг г. Санкт-Петербург.

Изучение распределения природного радона проводилось с помощью полевого прибора радиометра альфа-активных газов РГА-01, который фиксирует объемную активность нуклида радона-222 в жидких пробах по альфа-излучению. В барботер отбиралась жидкая проба, затем из него производили откачку воздуха, после этого, отпуская зажим на трубке барботера, барботировали пузырьки воздуха для переведения радона из пробы в сцинтилляционную камеру радиометра. Счетное устройство радиометра показывало значение, через которое, зная объем газового тракта и объем пробы жидкости, рассчитывалась удельная активность радиоактивных источников во внесистемных единицах измерения – эманах. Затем полученные значения переводились в системные единицы измерения – Бк/л.

ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЯ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД СЕВЕРО-ВОСТОКА ТУВЫ

Месторождения углекислых вод широко развиты в пределах горно–складчатых обрамлений, отличаются весьма широким диапазоном минерализации, разнообразием химического состава и температур, и, согласно работам А.М. Овчинникова, В.Н. Дислера, В.В. Иванова, Ю.П. Масуренкова, В.Н. Кононова и др. генетически связаны с проявлениями новейшего вулканизма.

В Сибири одним из районов распространения холодных и термальных углекислых вод являются Республика Бурятия, Забайкальский край, Иркутская и Кемеровская области. На востоке республики Тыва в Восточных Саянах, территория которой является продолжением ветви Байкальской рифтовой зоны, представляет собой область современного и недавно потухшего вулканизма, благодаря чему на поверхности проявляются выходы термальных и холодных минеральных вод. Углекислые воды тесно связаны с глубинными магматическими процессами, появляясь с началом их активизации и исчезая при их затухании (Лаврушин, 2012).

На северо-востоке Тувы сформировались благоприятные условия для накопления природных подземных вод в зонах проявления глубинных разломов и развития трещиноватости. Этому же способствовали и подновление зон разрывных нарушений при формировании мезозойских интрузий щелочных гранитов и плиоцен-голоценовыми излияниями базальтов. Многочисленные проявления углекислых вод сосредоточены в Восточном Саяне, контролируемые Кандатским и Азасско-Жомболойским разломами.

4.1 Углекислые воды природного комплекса Чойган

4.1.1 Общая характеристика

Природный комплекс «Чойганские минеральные воды» (Чойган, Жойган) расположен в Восточном Саяне на абсолютных отметках 1550–1570 м на востоке Республики Тыва (52°34’45,98”– 52°34’59,95” с. ш., 098°45’17,12”– 098°45’25,27” в. д.) в 2,5 км от границы с Бурятией. Это уникальный и интересный объект для изучения, на сравнительно небольшой территории (около 0,3 км^2) насчитывается 33 выхода подземных вод с температурой на выходе от 7 до 39 ºС (рисунок 4.1).

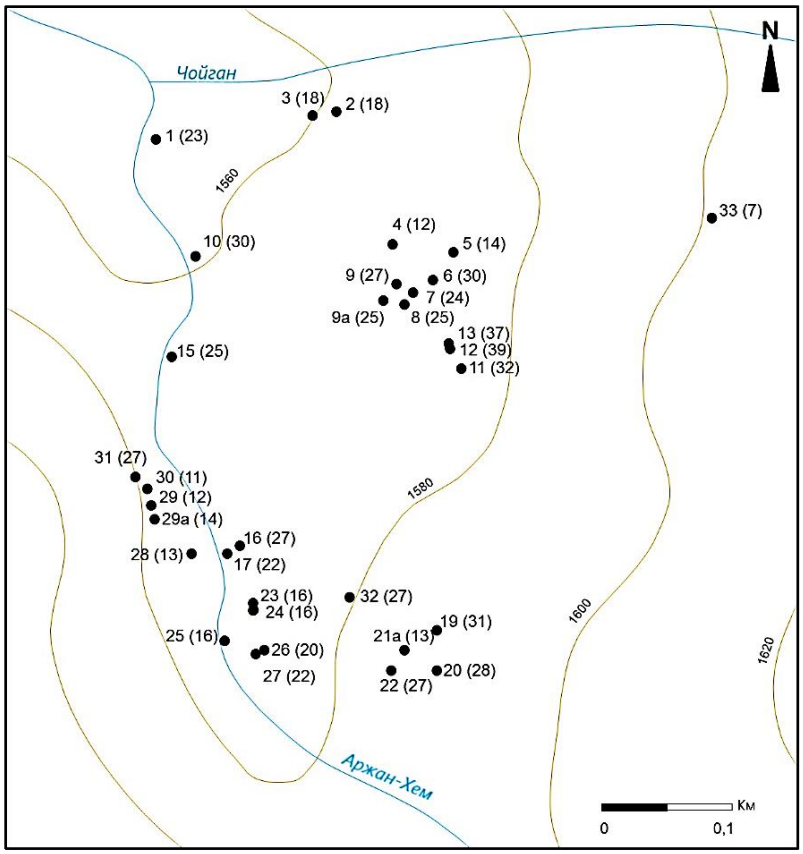


Рисунок 4.1 – Карта расположения точек опробования природного комплекса Чойган (в скобках указана температура воды)

Выходы подземных вод располагаются преимущественно на правом берегу р. Аржан-Хем (Изиг-Суг), на поверхности первой речной террасы вдоль коренного склона, а также в пойме правого и левого берегов реки. Общий дебит родников составляет 18 л/с. Родники с повышенным дебитом отмечаются в нижних частях долины реки, а вдоль коренного склона на территории располагаются несколько безводных воронок с углекислым газом (родники 18, 20 и 22, см. рисунок 4.1). По всей видимости, здесь находились родники, однако они иссякли, а выделение газа продолжается до сих пор, возможно это связано с понижением уровня грунтовых вод.

Разгрузка горячих и холодных углекислых родников сопровождается осаждением карбоната кальция. На территории комплекса в центральной его части в местах выхода родников с максимальной температурой образовалась огромная толща травертинов в виде купола высотой приблизительно 3 м (рисунок 4.2), это накопление происходило за относительно длительный промежуток времени (десятки тысяч лет).



Рисунок 4.2 – Травертиновый купол на территории природного комплекса Чойган (*фото Шестакова А.В.*)

Родники Чойгана лежат в области распространения самого крупного центра современного оледенения и всего Восточного Саяна – пика Топографов, располагающийся в 10 км на юго-востоке (Объяснительная записка…, 2012).

Ежегодно до 500 человек посещают Чойган для лечения и оздоровления. На месте выхода термальных родников сооружены деревянные срубы для принятия горячих ванн. Источники используются при лечении различных заболеваний: сердечно-сосудистой и нервной системы, желудочно-кишечного тракта, урологических, репродуктивной системы, костно-мышечной системы, ЛОР-заболеваний. Местные жители дали названия источникам в зависимости от заболевания, которые они лечат – «Нервы», «От давления», «Почечный» и др. Лечение минеральными водами Чойгана происходит стихийным образом, в летний сезон сюда приезжают до 500 туристов.

В связи с труднодоступностью территории и отсутствием дорожного сообщения углекислые воды природного комплекса Чойгана являются недостаточно исследованы для их полноценного практического применения. До настоящего времени остается не до конца изученным вопрос о формировании химического состава разгружающихся на территории природного комплекса Чойган углекислых подземных вод, дискуссионным остается вопрос о генезисе углекислого газа, не исследован характер геохимической обстановки, распространенность в них широкого комплекса химических элементов, в том числе редких, редкоземельных и радиоактивных.

Чойганские родники находятся на границе рифейского Тувино-Монгольского массива с ранне-каледонскими сооружениями Восточной Тувы и приурочены к зоне глубинного Азасско-Жомболойского разлома, которая к востоку протягивается в долину р. Сенца. В районе выходов источников на правом берегу р. Аржан-Хем к зоне разлома приурочен контакт девонских гранитов бреньского комплекса с нижнепалеозойскими гранодиоритами таннуольского комплекса (рисунок 4.3).

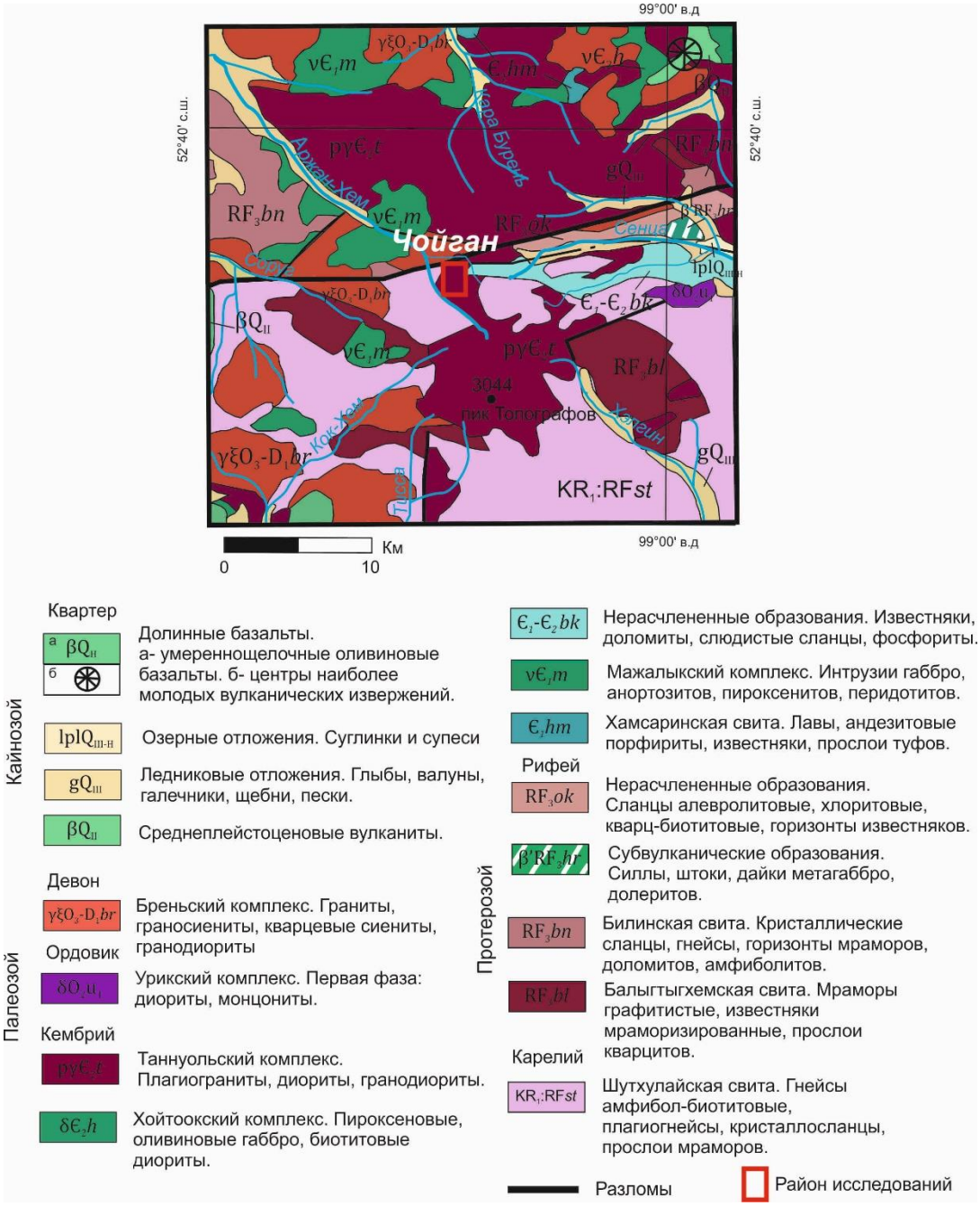


Рисунок 4.3 – Карта геологического строения района природного комплекса Чойган (Геологическая карта…, 2012)

На левом берегу р. Аржан-Хем на поверхность выходят породы билинской свиты, сложенной в основном кристаллическими сланцами и гнейсами. Подчиненное значение имеют слюдистые кварциты и мрамора. Для этой территории билинская свита выступает ксенолитом среди интрузивных пород (Оргильянов, 2017). Водовмещающие породы представлены отложениями верхнепротерозойского комплекса билинской свиты (Объяснительная записка…, 2012). Разгрузка подземных вод сопровождается отложениями карбонатных травертинов современного отдела четвертичной системы.

В 2 км к северу-востоку от Чойганских источников располагаются небольшие поля нижне-среднечетвертичных кайнозойских базальтов, а в 20 км юго-западнее расположены обширное Восточно-Тувинское поле кайнозойских базальтов и центры наиболее молодых вулканических извержений. Тункинская долина, в которой также широкое распространение имеют источники углекислых вод, пространственно соответствует субширотному отрезку юго-восточной границы рифейского Тувино-Монгольского массива (Оргильянов, 2017).

4.1.2 Ионный состав

В исследуемых подземных водах Чойгана содержание основных макрокомпонентов колеблется в широких пределах. Как показывают данные, представленные в таблице 5, содержание ряда из них различается на несколько порядков.

На исследуемой территории подземные воды с температурой от 7 до 39 ºС имеют широкий разброс значений окислительного-восстановительного потенциала в пределах от -170 до +230 мВ. Подземные воды характеризуются значительным разбросом pH, от слабокислых значений (5,9) до слабощелочных (8,3), преимущественно среда слабокислая.

В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион (90–94 %-экв), его концентрации изменяются от 200 до 1910 мг/л. На долю сульфат-иона приходится 1–9 %-экв, при этом концентрация составляет 5–59 мг/л, наибольшие его концентрации отмечаются в водах окислительной обстановки. Содержание хлор-иона изменяется от 2 до 33 мг/л, что составляет 1–5 %-экв, высокие содержания наблюдаются в восстановительной обстановке.

Таблица 5 – Химический состав подземных вод природного комплекса Чойган, мг/л

Номер родника	T, (°C)	pH	Минерализация	Тип воды	Eh, (мВ)	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe	SiO_2	CO_2	F^-
Термальные углекислые воды																
1	22,6	6,2	2288	HCO_3-Na-Ca	62	1646	5	33	196	33	328	48	1,5	50,3	1133	0,3
6	29,5	6,3	2332	HCO_3-Na-Ca	−90	1695	6	25	216	45	296	49	2,1	50,4	744	0,2
7	23,8	6,4	1863	HCO_3-Na-Ca	−150	1350	6	19	156	33	256	43	0,7	43,3	800	0,1
8	25,3	6,3	2328	HCO_3-Ca-Na	−170	1696	8	16	265	24	280	40	1,1	48,9	277	-
9	27,0	6,2	2180	HCO_3-Na-Ca	−24	1582	7	22	210	39	274	48	0,5	44,9	371	0,3
9а	25,0	6,9	2136	HCO_3-Na-Ca	22	1540	6	27	192	29	295	47	-	-	409	0,3
10	30,2	6,5	2570	HCO_3-Na-Ca	21	1860	8	32	216	45	358	52	1,3	54,9	460	0,7
11	31,5	6,3	2318	HCO_3-Na-Ca	29	1671	7	25	208	32	322	53	0,4	47,4	746	1,1
12	38,5	6,3	2525	HCO_3-Na-Ca	−54	1824	7	29	240	31	342	53	1,2	50	691	0,5
13	36,8	6,3	2586	HCO_3-Na-Ca	0	1870	6	28	240	37	350	56	1,3	50,6	613	1,1
15	24,9	6,4	2284	HCO_3-Ca-Na	38	1647	19	20	263	26	270	39	1,1	42,1	484	-
16	27,0	6,1	2151	HCO_3-Ca-Na	−34	1540	19	23	208	26	293	42	3,2	40,8	915	0,9
17	22,4	6,1	1545	HCO_3-Ca-Na	70	1085	45	14	190	24	163	24	0,1	25,8	1074	0,3
19	30,9	6,4	2140	HCO_3-Ca-Na	142	1530	36	19	270	31	220	35	4,4	45,4	608	0,6
20	28,2	6,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	27,3	6,3	-	-	108	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	20,2	6,2	1718	HCO_3-Ca-Na	183	1220	31	19	220	24	178	26	0,1	32,8	1235	0,2
27	21,4	6,3	2064	HCO_3-Ca-Na	169	1490	24	20	270	31	203	27	0,1	29,6	1252	0,3
31	27,4	6,4	2647	HCO_3-Ca-Na	137	1910	21	28	288	37	319	45	0,1	42,6	736	0,4
32	26,6	6,5	2052	HCO_3-Na-Ca	129	1464	23	23	190	31	282	39	-	-	565	0,2
среднее	*27,3*	*6,35*	*2207*		*89*	*1590*	*16*	*23*	*224*	*32*	*279*	*43*	*1,2*	*43,7*	*729*	*0,5*
Холодные углекислые воды																
2	17,5	6,2	1094	HCO_3-Ca-Na	169	800	6	9	132	21	107	19	0,1	32,7	972	0,3
3	18,4	6,3	1235	HCO_3-Ca-Na	190	906	5	9	154	23	117	20	0,01	32,8	760	0,1
4	11,5	5,9	607	HCO_3-Ca-Na	188	450	5	5	82	17	41	7	0,1	21,2	1488	0,1
5	13,5	6,2	1018	HCO_3-Ca-Na	200	744	5	11	108	22	111	18	0,2	27,8	946	0,3
21а	13,0	6,2	1037	HCO_3-Ca	236	712	56	6	190	12	53	9	0,1	18,5	872	0,3
23	16,3	6,5	1373	HCO_3-Ca-Na	230	952	59	10	218	14	104	16	0,1	22,1	253	-
24	16,1	6,5	1158	HCO_3-Ca-Na	188	800	51	10	181	18	85	15	0,1	21,6	553	0,5

Продолжение таблицы 5

25	16,4	6,4	1533	HCO_3-Ca-Na	195	1110	11	18	220	18	136	20	-	-	600	0,2
28	12,7	6,3	1204	HCO_3-Ca-Na	180	840	52	6	190	18	84	13	0,1	22,7	688	0,2
30	10,9	6,7	1546	HCO_3-Ca-Na	228	1110	39	10	260	24	92	11	0,1	19,8	188	0,1
среднее	*14,6*	*6,3*	*1181*		*200*	*842*	*29*	*9*	*174*	*19*	*93*	*15*	*0,1*	*24,4*	*732*	*0,2*
Грунтовые воды																
29	12,3	7,8	289	HCO_3-Ca	169	200	15	4	56	7	3	3	0,1	1,1	41	0,1
29а	13,7	6,6	-	-	216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	7,3	8,3	351	HCO_3-Ca	224	259	5	2	76	5	2	2	0,05	15,1	-	0,1
среднее	*11,1*	*7,6*	*320*		*203*	*230*	*10*	*3*	*66*	*6*	*2,5*	*2,5*	*0,08*	*8,1*	-	*0,1*

Примечание. «-» - нет данных.

В катионном составе наиболее распространены ионы кальция и натрия (Ca 34–88 %-экв, Na 2–51 %-экв) с концентрациями 56–288 мг/л и 2–358 мг/л соответственно. На долю магния приходится от 7 до 19 %-экв при концентрациях 5–45 мг/л, а калия 1–10 %-экв с содержанием 2–56 мг/л.

Минерализация подземных вод варьируется от 300 мг/л до 2650 мг/л, присутствуют как умеренно пресные воды, так и слабосолоноватые, наиболее минерализованными являются гидрокарбонатные натриево-кальциевые воды. Увеличение минерализации сопровождается изменением химического типа воды – с гидрокарбонатного кальциевого на гидрокарбонатный натриево-кальциевый.

Содержание природной CO_2 в воде изменяется от 41 до 1488 мг/л и обнаружено как в слабосолоноватых, так и в пресных подземных водах. Особую ценность вода имеет за счет наличия не только CO_2, но и диоксида кремния, который содержится практически во всех родниках в значимых количествах, максимальная его концентрация достигает 55 мг/л. Концентрации железа и фтора невысокие и лежат в диапазоне от 0,1 до 4,4 мг/л и 0,1–1,1 мг/л соответственно.

Исходя из анализа гидрогеологических и гидрогеохимических особенностей проявления подземных вод природного комплекса Чойган в пределах рассматриваемой территории были выделены (1) холодные углекислые воды, (2) термальные углекислые воды и (3) грунтовые воды. Химический состав изучаемых вод представлен в таблице 5. На диаграмме Дурова (рисунок 4.4) показаны соотношения основных компонентов в углекислых минеральных водах, выделенных групп.

Холодные углекислые воды с температурой 11–18 °C являются слабосолоноватые с низкой минерализацией 607–1546 мг/л мг/л, по сравнению с термальными водами, слабокислые (pH составляет 5,9–6,7), характеризуются окислительной обстановкой (Eh 169–236 мВ). Минеральные воды также обогащены растворенной углекислотой (188–972 мг/л), максимальное ее содержание отмечается в роднике № 4 – 1488 мг/л. Высокие значения CO_2 связаны с холодными водами, поскольку, в соответствии с принципом Ле Шателье, увеличение температуры вызывает уменьшение растворимости газов в жидкости.

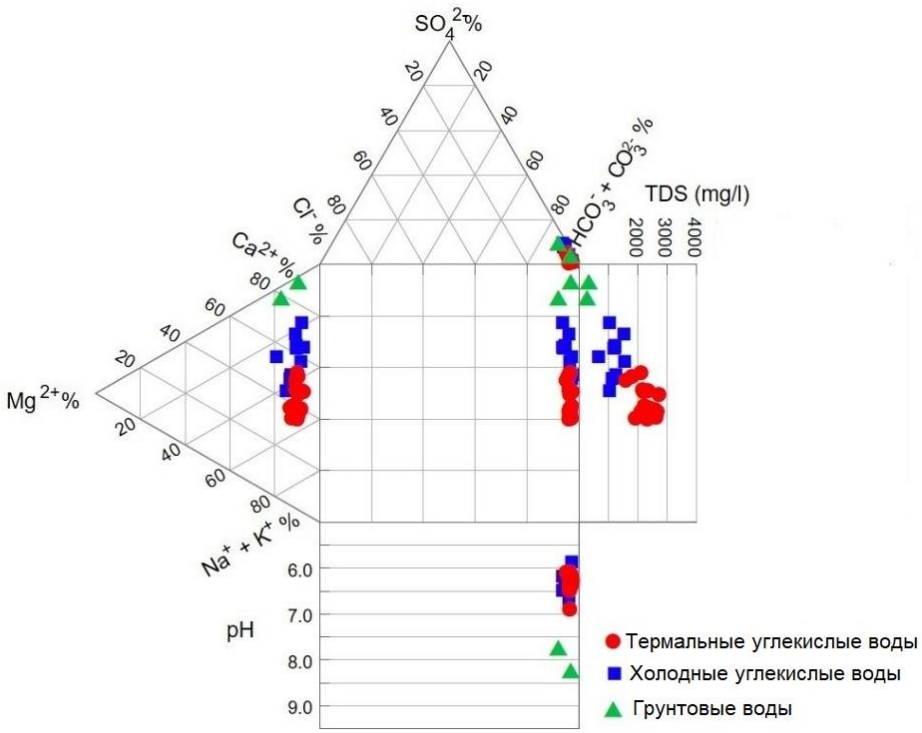


Рисунок 4.4 – Диаграмма Дурова с нанесением данных по химическому составу подземных вод природного комплекса Чойган. TDS (total dissolved solids) – минерализация.

По ионному составу холодные углекислые воды – гидрокарбонатные кальциево-натриевые. Согласно диаграмме Шоллера (рисунок 4.5), по сравнению с уровнем основных ионов в термальных водах, холодные углекислые воды содержат пониженные концентрации натрия (41–136 мг/л), калия (7–20 мг/л) и гидрокарбонат-иона (450–1110 мг/л), при этом концентрации ионов кальция, магния, сульфата и хлора близки к их содержаниям в термальных углекислых водах.

В пределах рассматриваемой территории, в центральной части долины реки Аржан-Хем, и на левом берегу, разгружаются **термальные углекислые воды** с высокой для углекислых вод температурой от 23 до 39ºС, значение окислительно-восстановительного потенциала изменяется Eh от -170 до 140 мВ, воды нейтрально-слабокислые (pH 6,1–6,9). Источники с минеральной водой газируют. Концентрация растворенного CO_2 изменяется от 277 до 1133 мг/л.

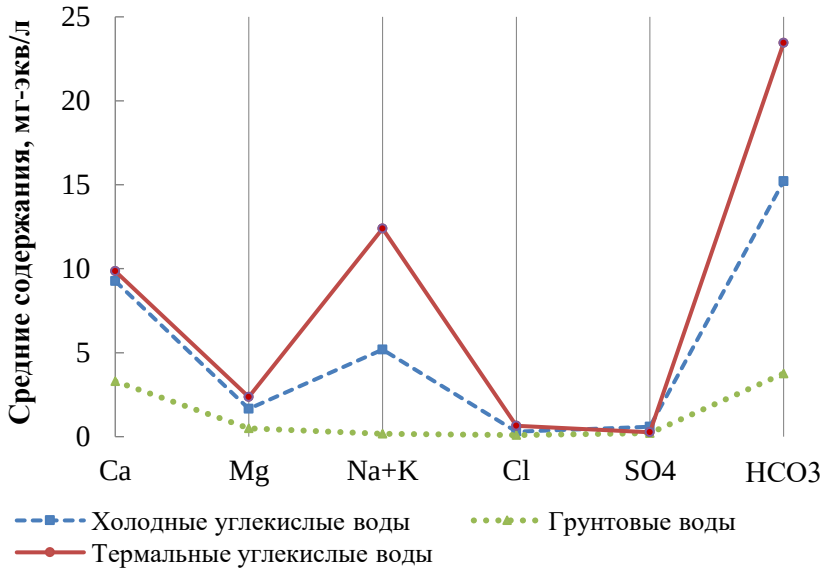


Рисунок 4.5 – Диаграмма Шоллера распределения средних концентраций основных ионов в подземных водах природного комплекса Чойган

В анионном составе всех родников преобладает гидрокарбонат-ион (1085–1870 мг/л), содержание хлор-иона и сульфат-иона невысокое – 13–33 мг/л и 5–45 мг/л, соответственно. Высокие концентрации HCO_3 в воде являются результатом поступления CO_2 в воду. Катионный состав обеспечивается ионами кальция и натрия с концентрациями 190–270 мг/л и 163–358 мг/л, соответственно, которые сменяют друг друга и занимают доминирующее положение в разных родниках. Содержания остальных ионов низкое – концентрация магния составляет 29–45 мг/л, калия – 24–56 мг/л. На диаграмме Шоллера (рисунок 4.5) представлено распределение средних содержаний основных ионов в рассматриваемых группах вод.

Основной вклад в общую минерализацию холодных и термальных углекислых вод вносит гидрокарбонат–ион, натрий, калий и хлор, наблюдается прямая зависимость с коэффициентом достоверности аппроксимации R^2 = 0,85-0,99 (рисунок 4.6). Также свой вклад вносят магний и кремний (R^2 = 0,68-0,75), содержание которого повышается с ростом температуры воды. Стоит отметить происходящее снижение содержания сульфат-иона с увеличением минерализации.

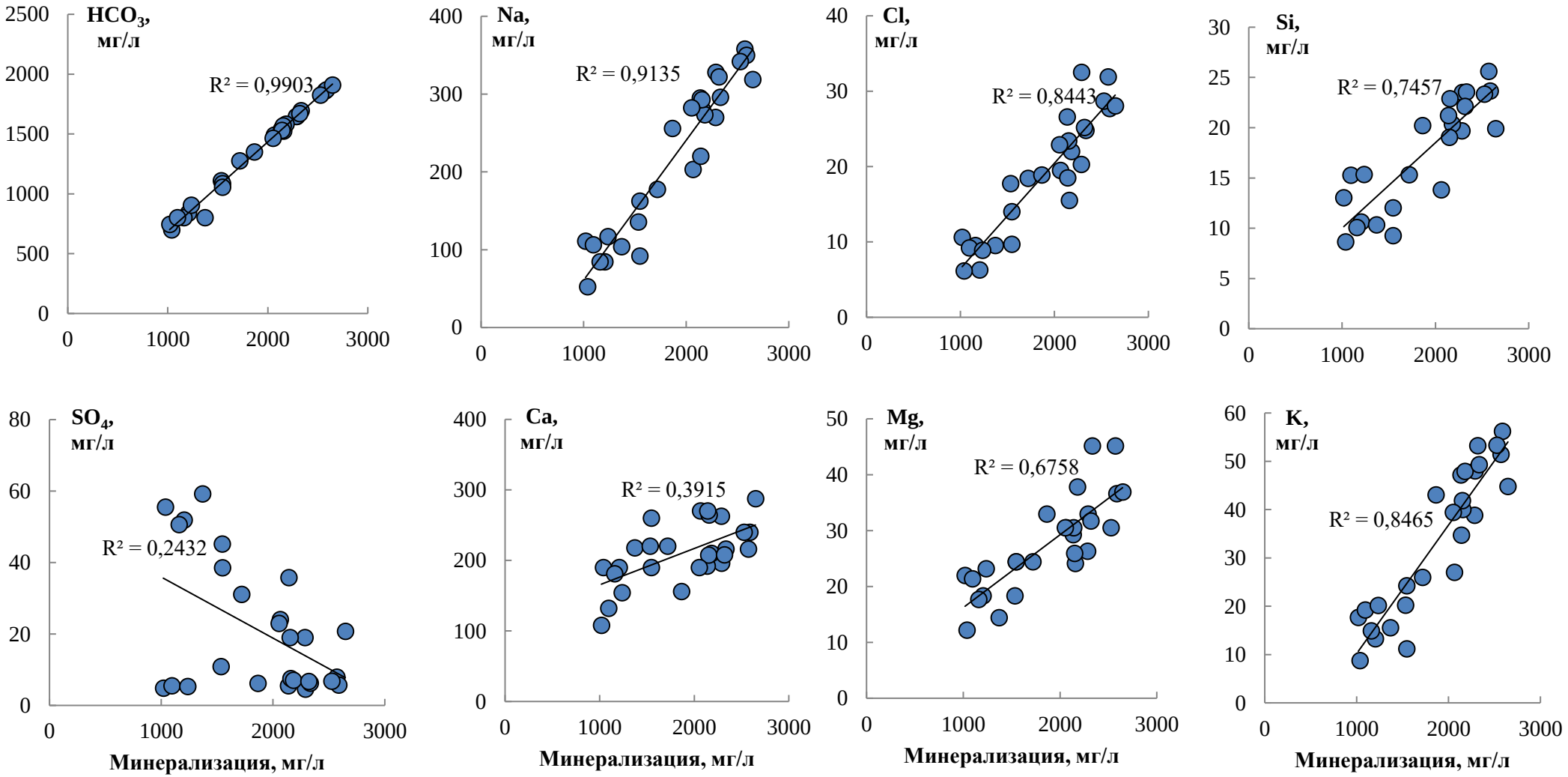


Рисунок 4.6 – Зависимости концентраций основных ионов от минерализации в термальных и холодных углекислых вода природного комплекса Чойган

При этом идет медленное накопление кальция в воде, а его содержания ограничиваются карбонатным барьером, приводящим к связыванию кальция во вторичные минералы и их выпадению. В связи с этим, натрий имеет преимущество перед кальцием в накоплении в растворе в процессе его выщелачивания из породообразующих минералов, следовательно, углекислые воды как термальные, так и холодные, прошли этап первичного накопления в них кальция и находятся на стадии накопления натрия (Шварцев, 1998).

На территории Чойгана встречаются родники, которые имеют низкую минерализацию, не содержат растворенной углекислоты и других элементов в значимых количествах. Они были отнесены к **грунтовым водам**, которые характеризуются окислительной геохимической обстановкой (Eh 203 мВ) и слабощелочными условиями среды (pH 7,6). Это холодные пресные HCO_3-Ca воды с минерализацией 320 мг/л. Содержания основных ионов в несколько раз ниже, чем в углекислых водах и концентрации углекислоты составляет 40 мг/л.

Особенностью химизма углекислых вод Чойгана является прямая корреляция между концентрациями ионов HCO_3^- и Cl^- (рисунок 4.7). По данным Масуренкова Ю.П., такая корреляция возрастает в местах развития крупных тектонических нарушений и проявлений молодого вулканизма (Масуренков, 1961).

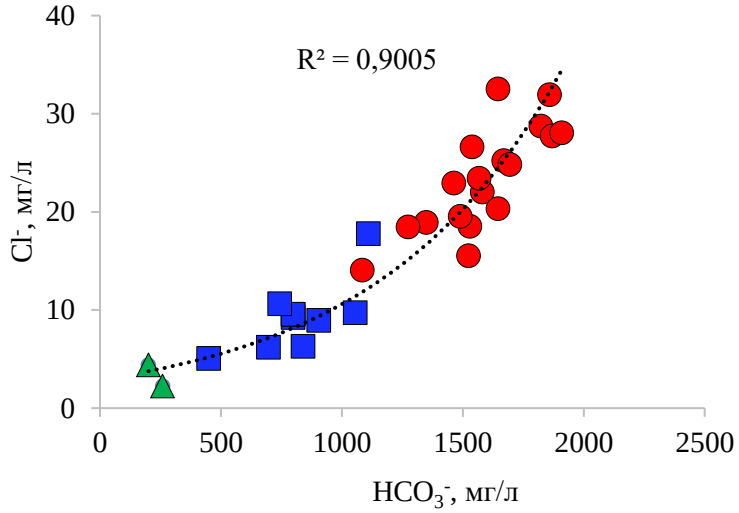


Рисунок 4.7 – Соотношение концентраций Cl^- ионов и HCO_3^- в подземных водах природного комплекса Чойган. Условные обозначения как на рисунке 4.4.

Макрокомпонентный состав и температурный режим подземных вод Чойгана остается стабильным на протяжении более 50 лет (Пиннекер, 1968). Геохимия

подземных вод природного комплекса Чойган контролируется растворение первичных и осаждением вторичным минералов, и усиливается повышенным воздействием парциального давления CO_2. С ростом температуры воды в химическом составе углекислых вод увеличивается концентрация основных ионов и минерализация соответственно, а также содержание кремниевой кислоты. В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион в независимости от температуры воды, а катионный состав меняется от кальциевого (или кальциево-натриевого) в холодных водах до натриево-кальциевого в термальных источниках.

Гидрокарбонатные кальциевые воды формируются в результате процесса выщелачивания вмещающих пород подземными водами относительно неглубокой циркуляции и малого времени взаимодействия. Воды обогащаются гидрокарбонатом кальция при разрушении щелочных полевых шпатов изверженных и метаморфических пород. Гидрокарбонатные натриево-кальциевые термальные воды с высокой минерализацией формируются на больших глубинах с более замедленным водообменом.

4.1.3 Микрокомпонентный состав

Наряду с основными ионами характерными индикаторами углекислых вод являются и другие элементы, содержащиеся в повышенных количествах: Si, Fe, Li, Rb, Sr, Be, редкоземельные элементы.

Микрокомпонентный состав подземных вод Чойгана представлен в таблице 6. Термальные углекислые воды заметно отличаются по величинам концентраций микроэлементов от холодных углекислых вод из-за влияния температурного эффекта в геотермальной системе, способствующего выщелачиванию элементов из горных пород. В солоноватых углекислых водах отмечены избыточными концентрациями многих микроэлементов относительно грунтовых вод.

Однако на фоне остальных родников в нескольких термальных родниках отмечается самое высокое содержание нескольких элементов: Mn, P, Li, Al, Fe, Ba Br, Rb, Be и других. Исключения составляют азотные соединения (NH_4 и NO_3), концентрации которых выше в грунтовых водах, необогащенных CO_2.

Таблица 6 – Содержание микроэлементов в подземных водах природного комплекса Чойган.

Компонент		Термальные углекислые воды (n=18)			Холодные углекислые воды (n=10)			Грунтовые воды (n=2)		
		Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
Fe	мг/л	0,08	**4,4**	1,2	0,05	0,17	0,09	0,05	0,06	0,06
Mn		0,005	**0,41**	0,21	0,001	0,02	0,01	0,003	0,03	0,02
NH_4		0,04	0,25	0,13	0,01	0,22	0,09	0,51	**0,51**	0,51
NO_3		0,03	0,2	0,1	0,03	**0,56**	0,29	0,32	0,32	0,32
P		0,0002	**0,15**	0,03	0,004	0,02	0,01	0,007	0,02	0,01
Al		0,002	**3,25**	0,25	0,001	0,04	0,01	0,008	0,02	0,02
Si		12,0	**25,6**	20,4	8,6	15,3	11,4	0,52	7,06	3,79
F		0,14	**1,12**	0,48	0,02	0,48	0,21	0,02	0,14	0,08
Li		0,36	**1,09**	0,75	0,13	0,40	0,28	0,0007	0,008	0,004
B		0,08	0,22	0,16	0,03	0,11	0,06	0,002	0,003	0,003
Ba		0,31	**1,55**	1,13	0,24	0,77	0,42	0,05	0,18	0,12
Sr		2,4	**5,5**	4,3	1,12	2,7	2,0	0,44	0,50	0,47
Br		0,02	**0,78**	0,3	0,01	0,02	0,01	0,0002	0,01	0,01
Rb		0,08	**0,24**	0,16	0,03	0,09	0,06	0,0007	0,001	0,001
Be	мкг/л	0,02	**4,67**	0,86	0,01	0,58	0,21	0,001	0,31	0,15
Sc		0,1	2,0	1,0	0,10	**2,54**	0,55	0,10	0,40	0,25
Ti		2,30	**204**	19,3	1,05	4,14	2,25	0,75	1,76	1,26
V		0,13	**11,7**	1,4	0,04	1,31	0,32	0,008	0,06	0,04
Cr		0,08	**7,9**	0,64	0,07	0,25	0,12	0,10	0,10	0,10
Co		0,13	**4,39**	1,30	0,10	0,54	0,19	0,08	0,15	0,12
Ni		0,1	**17,3**	4,5	1,06	**4,57**	2,02	0,53	1,20	0,86
Cu		0,2	**8,1**	1,4	0,15	0,92	0,53	0,035	0,94	0,49
Zn		1,1	**28,2**	6,1	0,86	5,41	2,61	0,86	**7,52**	**4,19**
Ga		0,002	**1,4**	0,12	0,002	0,022	0,01	0,004	0,009	0,01
Ge		0,15	**5,3**	2,9	0,02	2,27	1,02	0,005	0,55	0,28
As		0,36	**123**	15,6	0,19	0,95	0,52	0,09	0,37	0,23
Se		0,20	**76,5**	20,4	0,19	9,70	5,42	0,14	1,02	0,58
Zr		0,02	**0,29**	0,1	0,01	0,09	0,03	0,003	0,019	0,011
Nb		0,002	**0,20**	0,02	0,0004	0,003	0,002	0,0005	0,001	0,001
Mo		0,35	**2,03**	0,73	0,18	**1,12**	0,70	0,016	0,194	0,105
Ag		0,0003	**0,08**	0,02	0,0001	0,014	0,004	0,001	0,007	0,004
Cd		0,004	0,07	0,02	0,005	0,05	**0,03**	0,001	0,029	0,02
Sn		0,0003	0,08	0,01	0,0001	0,017	0,003	0,004	0,04	0,02
Sb		0,006	0,06	0,02	0,02	0,03	0,02	0,012	0,02	0,02
Te		0,007	0,17	0,04	0,0006	0,02	0,01	0,002	0,002	0,002
I		4,8	**24,7**	14,5	3,1	**11,7**	7,2	0,16	2,44	1,30
Cs		14,2	**39,8**	30,7	4,3	**15,8**	10,7	0,014	0,023	0,02
Hf		0,0003	0,003	0,002	0,0002	0,002	0,001	0,0002	0,0002	0,0002
Ta		0,0001	**0,01**	0,003	0,0001	0,0004	0,0002	0,0003	0,002	0,001
W		0,001	**0,71**	0,07	0,001	0,03	0,005	0,001	0,009	0,005
Re		0,0002	0,01	0,002	0,0002	0,006	0,003	0,0006	0,001	0,001
Ir		0,0004	0,002	0,001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003
Tl		0,002	0,06	0,03	0,0015	0,021	0,01	0,0013	0,003	0,002
Pb		0,009	**3,8**	0,3	0,001	0,44	0,08	0,03	0,19	0,11
Bi		0,0001	**0,1**	0,01	0,0001	0,002	0,0005	0,0059	0,006	0,01
U		0,66	11,9	3,7	0,9	**13,8**	4,4	0,16	1,91	1,04
Th		0,001	**0,33**	0,03	0,0006	0,03	0,005	0,0015	0,004	0,003

Примечание. Min – минимальное значение; Max – максимальное значение; Mean – среднее значение, n – количество проб.

Стоить отметить высокие концентрации Zn, Pb, Cu, Co, Cr, Ni, Ga, Ge, Te, W, Ba, Be, Bi, Sr в термальных углекислых водах. Наличие тяжелых металлов в подземных водах Чойган отражает, вероятно, металлогеническую специфику региона. Источниками тяжелых металлов являются породы, в углекислых водах эти элементы приобретают наибольшую подвижность, а благодаря воздействию температуры воды интенсивней обогащаются ими (рисунок 4.8).

Наблюдается прямая зависимость содержания редких щелочей в углекислых водах от температуры. Также несомненно большую роль в процессе извлечения щелочных и щелочноземельных элементов из пород играет углекислотное выщелачивание.

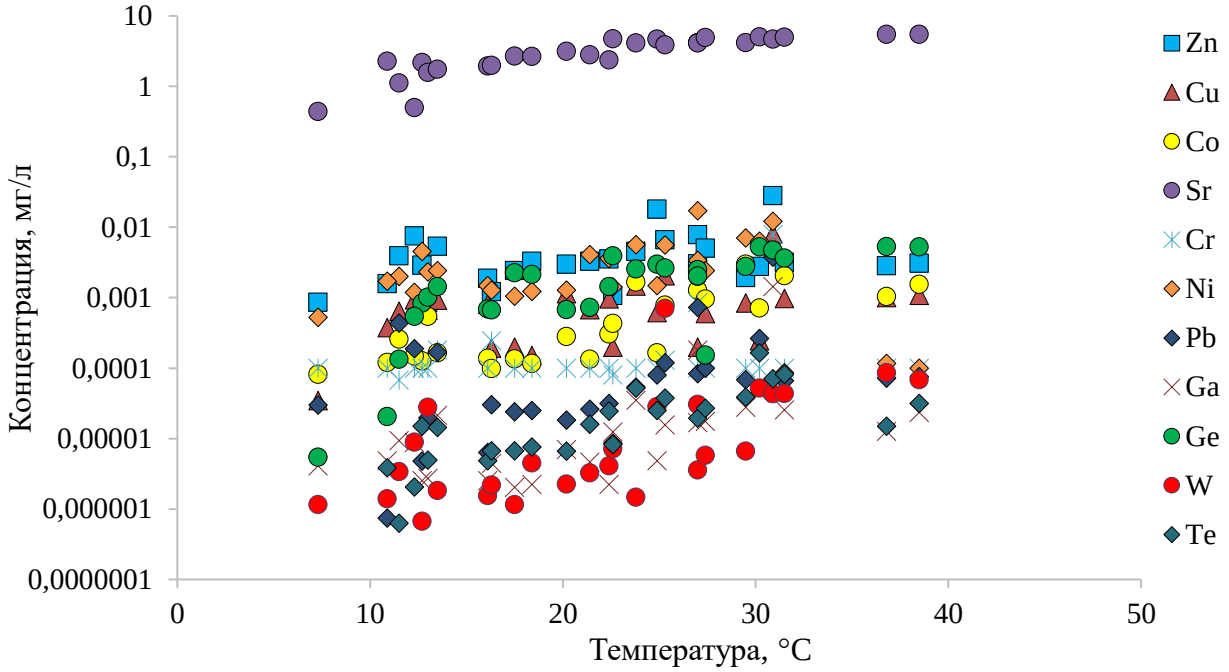


Рисунок 4.8 – Зависимость содержаний микроэлементов от температуры в подземных водах природного комплекса Чойган

В исследуемых подземных водах Чойгана содержание микрокомпонентов колеблется в широких пределах. Как показывают данные, представленные в таблице 6, содержание ряда из них различается на несколько порядков. Для наглядного сравнения концентраций микроэлементов в различных водах Чойгана представлено отношение средних концентраций микроэлементов в термальных и холодных углекислых водах к грунтовым водам, а также друг к другу (рисунок 4.9).

Концентрации Rb и Li в холодных и термальных слабосолоноваты углекислых водах в сотни раз выше, чем в грунтовых водах, а Cs – в 600 и 1800 раз. Обогащение вод этими элементами происходит в зонах температурных аномалий, связанных с магматическими камерами молодых вулканов. Кроме того, несомненно определяющую роль в процессе извлечения щелочных и щелочноземельных элементов из пород играет углекислотное выщелачивание (Лаврушин, 2008).

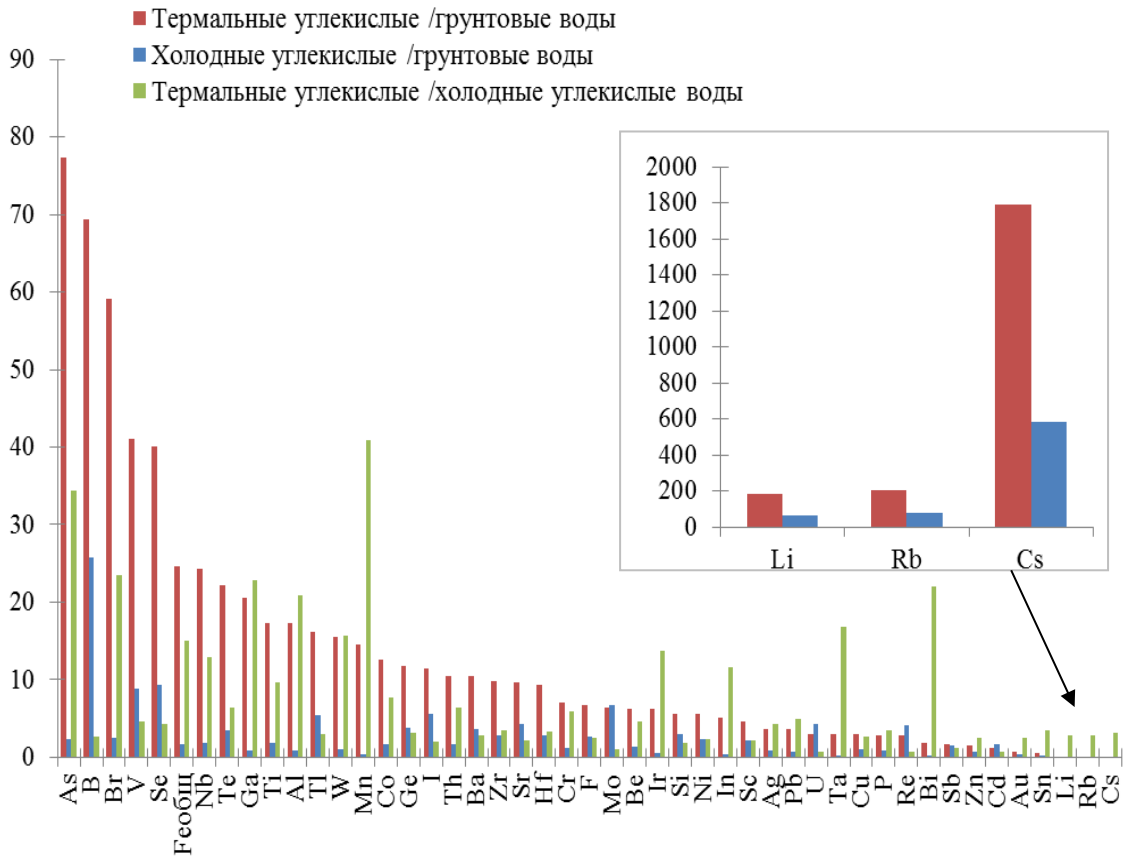


Рисунок 4.9 – Соотношение концентраций микроэлементов в термальных, холодных углекислых водах и в грунтовых водах природного комплекса Чойган

Остальные элементы As, B, Br, V, Se, Fe, Nb, Te, Ga, Ti, Tl, W, Al, Co, Ge, I, Mn, Th, Ba, Zr, Sr, Hf в термальных углекислых водах в десятки раз (от 10 до 77 порядков) превышают концентрации относительно грунтовых вод. Термальные воды значительно обогащены Nd, Ta, In, Ir, Al, W, Ga, Br, Bi, As и Mn по сравнению с холодными углекислыми водами. Такие высокие значения микроэлементов элементов в термальной воде говорит о высокой реакционной способности вод, которая ведет к увеличению выщелачивания редких элементов из вмещающих пород

во время их глубокой циркуляции, и это отражает длительное время этого взаимодействия.

Холодные углекислые воды содержат также повышенные значения микроэлементов, но значительно ниже, чем термальные. Тем не менее, концентрации нескольких элементов (Cd, Re, U, Sb и Mo) в холодных углекислых водах повышены, по сравнению с термальными водами, что говорит об отсутствии влияния температуры на распределение этих элементов.

Уровни содержаний и характер распределения микроэлементов в исследуемых водах в основном зависят от минерализации воды, температуры, давления CO_2 в системе, времени и степени взаимодействия воды с водовмещающей породой. Кроме того, геологическое строение участка влияет на концентрации химических элементов в воде. Так высокие концентрации урана и тория наблюдаются как в холодных, так и термальных родниках, источником которых являются граниты.

Помимо основных макрокомпонентов и микроэлементов в рассматриваемых водах были изучены редкоземельные элементы (РЗЭ). РЗЭ традиционно используются как индикаторы геохимических процессов, а именно фракционирования вещества в магматических системах и экзогенных процессах, т.к. РЗЭ отражают состав первичных магматических или осадочных пород и считаются наименее подвижными элементами, на которые слабо влияют процессы гидротермического изменения (Скублов, 2005).

Концентрации РЗЭ обычно принято показывать в таблицах, а также представлять в виде нормированных кривых. Спектры распределения концентраций РЗЭ нормируют на принятые стандарты, как правило, для магматических и метаморфических пород на состав углистого хондритового метеорита или срединно-океанического хребта (MORB), для осадочных пород используют состав Северо-Американского сланца (NASC). Также нормирование выполняют на средний постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS), верхнюю континентальную кору (UCC) и путем деления на кларк горной породы (Гусева, 2013).

Хондрит используется при изучении эндогенных процессов, тогда как «сланцы» применяются для изучения гипергенных процессов и обычно

используются в исследованиях окружающей среды (Migaszewski, 2014). Нормирование выполняют для сглаживания эффекта Оддо-Харкинса, подразумевающий большее распространение в природе элементов с четными атомными номерами по сравнению с нечетными номерами. Кроме того, при построении спектров распределения РЗЭ применяют логарифмический масштаб (Скублов, 2005). Стоит иметь в виду, что нормирование на стандарты дает грубую оценку фракционирования, иногда возникают «ложные» аномалии некоторых РЗЭ, которым придают неверный генетический смысл. В литературе наиболее часто используют нормирование на хондрит (Peiffer, 2011; Inguaggiato, 2015) и Северо-Американский сланец (NASC) (Migaszewski, 2014; Харитонова, 2015; Чудаев, 2016). В данной работе было выбрано нормирование на состав Северо–Американского сланца (Gromet et al., 1984).

Содержания РЗЭ в подземных водах Чойгана приведены в таблице 7. Исследования РЗЭ показало, что наибольшая сумма концентраций РЗЭ наблюдается в кислых водах с высоким уровнем CO_2, а именно в термальных углекислых водах она наибольшая – 4,167 мкг/л, в холодных углекислых водах этот показатель в 4 раза меньше – 1,247 мкг/л, а нейтральные грунтовые воды обеднены РЗЭ (0,201 мкг/л).

Известно, что общая концентрация РЗЭ может зависеть от окислительно-восстановительных условий, pH, форм миграции и процессов адсорбции/десорбции гидроксидами Al, Fe и Mn (Скублов, 2005; Rongemaille, 2011). При низких значениях pH повышается растворимость минералов и уменьшаются адсорбционные явления, приводящие к интенсивному переводу РЗЭ (Peiffer, 2011). В слабощелочной среде и окислительной обстановке Fe и Mn имеют тенденцию сорбировать РЗЭ и образовывать коллоиды, в восстановительной обстановке и кислой среде напротив происходит растворение и высвобождение адсорбированных РЗЭ (Guo, 2010; Харитонова, 2015). В рассматриваемых углекислых водах не было обнаружено корреляций между Fe, Mn, Al, pH и суммой РЗЭ.

Таблица 7 – Средние содержание редкоземельных элементов (мкг/л) в подземных водах природного комплекса Чойган

Элементы	Термальные углекислые воды (n=18)	Холодные углекислые воды (n=10)	Грунтовые воды (n=2)
La	0,887	0,433	0,041
Ce	**1,627**	0,169	0,08
Pr	0,182	0,072	0,008
Nd	0,725	0,286	0,028
Sm	0,15	0,048	0,009
Eu	0,082	0,046	0,004
Gd	0,182	0,058	0,008
Tb	0,025	0,01	0,002
Dy	0,128	0,047	0,008
Ho	0,027	0,011	0,003
Er	0,072	0,032	0,004
Tm	0,011	0,004	0,001
Yb	0,059	0,026	0,004
Lu	0,012	0,005	0,001
ΣРЗЭ	**4,167**	1,247	0,201
ΣЛРЗЭ	**3,653**	1,054	0,17
ΣТРЗЭ	**0,516**	0,193	0,031
(La/Yb)n	1,51	**1,64**	1,45
Eu/Eu*	2,45	**3,80**	2,17
Ce/Ce*	0,75	**0,21**	0,88

Примечание: ЛРЗЭ – средние суммы легких РЗЭ, ТРЗЭ – средние суммы тяжелых РЗЭ. Показатели (La/Yb)n, Eu/Eu*, Ce/Ce*– рассчитаны по отношению к Северо–Американскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984). Величина аномалии выражается в численной форме по формулам: $Eu/Eu^* = Eu_n/(Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$; $Ce/Ce^* = Ce_n/(La_n \times Pr_n)^{1/2}$, если величина отношений <1 – отрицательная аномалии, > 1 – положительная аномалия (Скублов, 2005).

На рисунке 4.10 приведены спектры распределения средних концентраций РЗЭ в термальных и холодных углекислых водах, а также в грунтовых водах природного комплекса Чойган, нормированные по Северо–Американскому сланцу (NASC).

Пологие профили распределения РЗЭ имеют воды с высокими их концентрациями. Высокий показатель (La/Yb)n, характеризующий величину фракционирования легких лантаноидов относительно тяжелых, равен 1,51 в термальных водах и 1,64 в холодных углекислых водах.

Кроме того, наблюдается несколько аномалий: в углекислых термальных и холодных минеральных водах четко выражена положительная европиевая аномалия (Eu/Eu*2,45 и 3,8 соответственно) и ярко выраженная отрицательная цериевая

аномалия в холодных углекислых водах (Ce/Ce*= 0,21) и менее четко проявленная в термальных вода (Ce/Ce* = 0,75). Европиевая аномалия в воде может являться следствием двух процессов: либо присутствием в водовмещающих породах минеральных фаз, обогащенных данным элементом, либо более восстановительной обстановкой формирования вод (Харитонова, 2012). В среднем обстановка в рассматриваемых водах окислительная, хотя в термальных водах встречаются родники с низкими значениями Eh. Вероятней всего положительные Eu аномалии связаны с широким распространением пород (возможно гранитоидов), содержащие Eu. Появление Ce аномалии в водах связывается с его окислением (Ce^{3+} в Ce^{4+}), окисленная форма оказывается менее подвижной и адсорбируется на поверхности взвешенных частиц (Дубинин, 2004). Стоит отметить высокие концентрации Ce , отмечаемые только в термальных углекислых водах – 1,627 мкг/л.

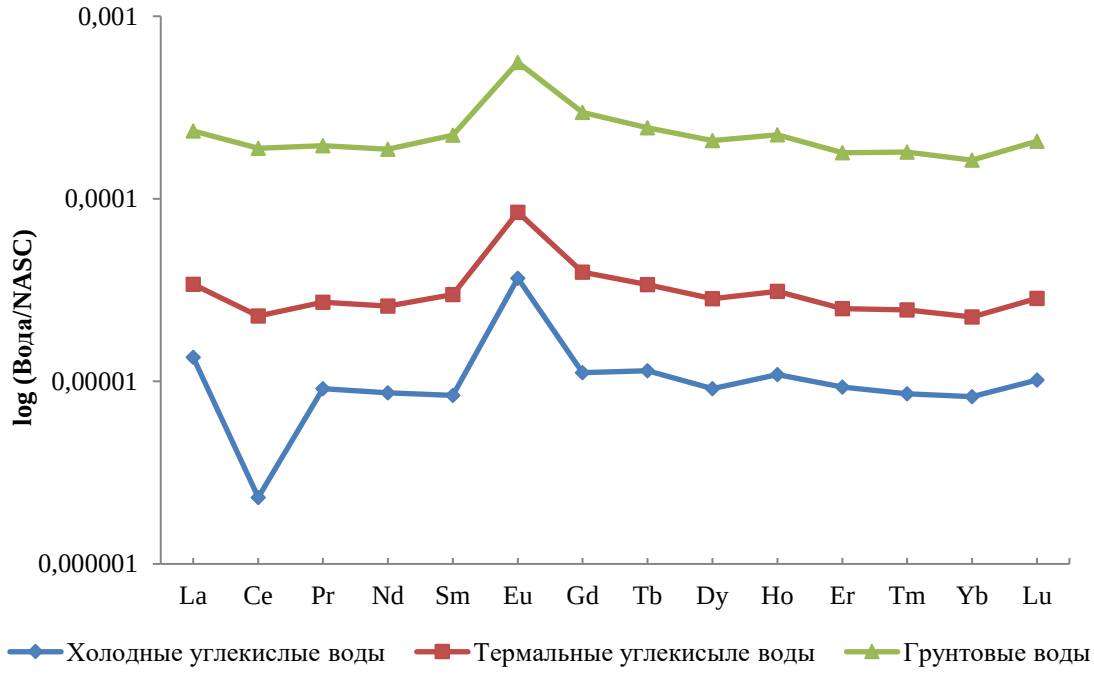


Рисунок 4.10 – Распределения средних концентраций редкоземельных элементов в подземных водах природного комплекса Чойган, нормируемых по отношению к Северо-Американскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984)

Сложный характер имеет спектр распределения РЗЭ в грунтовых водах с низким содержанием РЗЭ, обогащенный легкими РЗЭ ((La/Yb)n = 1,45) и имеющий явно выраженную положительную европиевую аномалию (Eu/Eu* 2,17). Цериевая аномалия проявлено слабо (Ce/Ce* = 0,88).

4.1.4 Газовый состав

Состав растворенных в воде газов указывает на генезис природных вод, процессы взаимодействия с горными породами и время нахождения в недрах Земли. Состав растворенного и свободного газа, а также уровень радона на Чойгане представлены в таблице 8 и 9.

Газовый состав вод термальных родников Чойгана характеризуется явным преобладанием азота (53 об.%), на долю углекислого газа в среднем приходится 34,3 об.%, а кислорода 12,7 об.%. Преобладание азота нарушается в родниках, где содержание кислорода составляет менее 10 об.% (рисунок 4.11), а именно в газовом составе родников № 15, № 10, № 22 и № 27 доминирующую роль занимает углекислый газ (46–60,8 об.%) и газовый состав становится кислородно-азотно-углекислым.

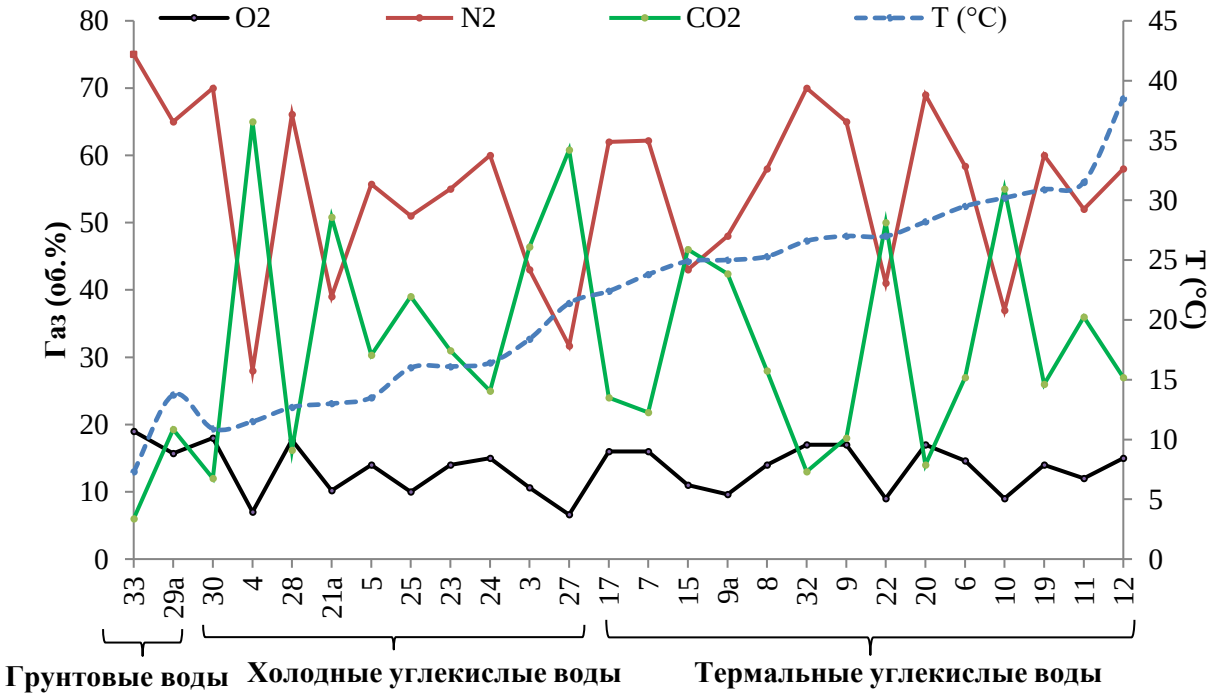


Рисунок 4.11 – Газовый состав подземных вод природного комплекса Чойган

Таблица 8 – Газовый состав подземных вод, концентрация растворенной углекислоты и радона в подземных водах природного комплекса Чойган

Номер родника	Растворенный газ, об. %				CO_2, мг/л	Rn, Бк/л
	O_2	N_2	CO_2	N_2/O_2		
Термальные углекислые воды						
6	14,6	58,4	27	4,00	724	95
7	16	62,2	21,8	3,89	758	**204**
8	14	58	28	4,14	845	**360**
9	17	65	18	3,82	371	**948**
9а	9,6	48	42,4	5,00	409	84
10	9	37	55	4,11	575	64
11	12	52	36	4,33	746	**310**
12	15	58	27	3,87	697	139
15	11	43	46	3,91	484	106
17	16	62	24	3,88	1074	74
19	14	60	26	4,29	608	9
20	17	69	14	4,06	757	-
22	9	41	50	4,56	-	4
25	10	51	39	5,10	600	93
27	6,6	31,7	60,8	4,80	1252	**400**
32	17	70	13	4,12	565	65
Среднее	*12,7*	*53,1*	*34,3*	*4,24*	*707*	*206*
Холодные углекислые воды						
3	10,6	43	46,4	4,06	760	**520**
4	7	28	65	4,00	1488	71
5	14	55,7	30,3	3,98	946	126
21а	10,2	39	50,8	3,82	790	-
23	14	55	31	3,93	253	122
24	15	60	25	4,00	600	-
28	17,7	66,1	16,2	3,73	688	**354**
30	18	70	12	3,89	279	53
Среднее	*13,3*	*52,1*	*34,6*	*3,93*	*725*	*208*
Грунтовые воды						
29а	15,7	65	19,3	4,14	-	62
33	19	75	6	3,95	-	-
Среднее	*17,4*	*70,0*	*12,7*	*4,04*	-	-

Примечание. «-» - нет данных.

Таблица 9 – Состав свободного газа подземных вод природного комплекса Чойган (Отчет о комплексном…, 1966)

Номер родника	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	Ar
4	1,3	5,2	93,5	0,0021	0,00006	–
12	1,1	3,0	95,9	0,0037	0,00018	0,042

Примечание. «-» - нет данных.

Газовый состав холодных углекислых вод представлен азотом – при средних значениях 52,1 об. %, углекислым газом – 34,6 об. %, и кислородом – 13,3 об. %. Величина CO_2 в газовом составе варьирует от 12 до 65 об.% с максимальным значением в источнике № 4 и минимальных значениях N_2 и O_2 – 28 и 7 об.%, соответственно, при этом стоить отметить, что в этом роднике зафиксировано самое высокое содержание растворенной углекислоты – 1488 мг/л. Минимальными значениями CO_2 (12,6 об.%) и максимальными значениями N_2 (70 об.%) характеризуется газовый состав грунтовых вод, при среднем содержании O_2 (17,4 об.%). Состав газа этих вод по сути приближен к газовому составу атмосферы или поверхностных вод, но с небольшим избытком CO_2 за счет интенсивного проявления на этой территории вод зон разрывных нарушений, обогащенных свободной углекислотой.

Другие компоненты так называемые «вулканические газы»: H_2, HCl, SO_2, H_2S, HF – не обнаружены, поскольку фаза активного вулканизма на данной территории окончилась давно.

Нахождение азота и кислорода в газовом составе источников связано с поступлением их из атмосферы, где их объемные доли составляют 78,09 об.% и 20,95 об.% соответственно (Краткий справочник…, 1977). В источниках наблюдаются относительно постоянное отношение N_2:O_2, которое составляет 4,1±1,0 моль/моль, чуть более высокое, чем это отношение в воздухе (3,7). Что касается углекислого газа, то в подземных водах его доля сильно варьируется в родниках и находится на порядки выше, чем в атмосферном воздухе, в котором содержится лишь 0,03 об.%. (Краткий справочник…, 1977). Это говорит о том, что отбираемые газы представляют собой смеси воздуха и CO_2, поступающего по глубинным разломам. Весьма изменчивое содержание углекислого газа может отражать неравномерное поступление и растворение CO_2.

По данным (Отчет о комплексном…, 1966) свободный газ представлен углекислым газом (94–96 об.%), азотом (3–5 об.%), кислородом (около 1 об.%) и аргоном атмосферного происхождения, а также имеются незначительные примеси метана и этана, источником которых могут быть процессы преобразования органического вещества.

Формирование газового состава родников определяется поступлением углекислого газа по зонам разломов с больших глубин, где концентрации кислорода существенно ниже, чем в атмосфере. Мощными источниками углекислоты в недрах являются процессы термального метаморфизма горных пород. Выделяющаяся в процессе метаморфизма углекислота поднимается по зонам тектонических нарушений к поверхности и смешивается с подземными водами. По мере движения вод по зонам разрывных нарушений к дневной поверхности в газовом составе вод увеличиваются концентрации азота и кислорода за счет захвата их из потока инфильтрационных вод. Присутствие кислорода в газах родников горных районов является характерной чертой инфильтрационного режима питания минеральных вод атмосферными осадками, как это отмечалось ранее (Лаврушин, 2008).

Подземные воды Чойгана обогащены радиоактивным газом – радоном (рисунок 4.12). Радон – это радиоактивный химический элемент, продукт альфа-распада радия-226, входящего в радиоактивное семейство урана-238. Наиболее стабильный изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада 3,82 суток (Bonotto, 2014). При нормальных условиях радон представляет собой бесцветный инертный радиоактивный газ, опасный для здоровья и жизни.

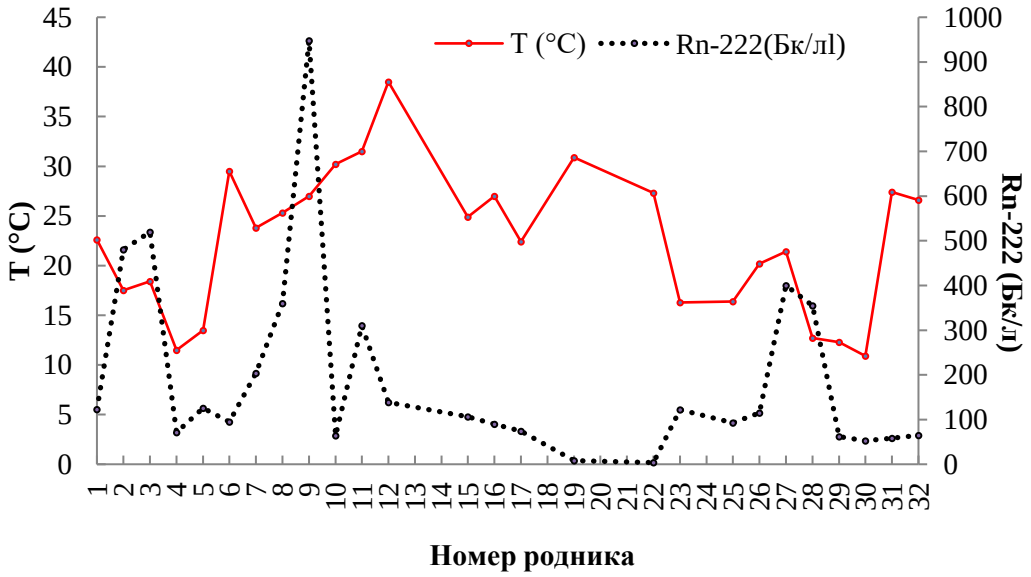


Рисунок 4.12 – Уровень радона в подземных водах природного комплекса Чойган

Радоновые воды обычно встречаются среди неглубоко залегающих грунтовых и артезианских вод, в зоне интенсивного водообмена (Овчинников, 1963). Как правило, более высокая концентрация радона наблюдается в водах с низкой

минерализацией. Кроме того, активность радона уменьшается с глубиной. Известно, что высокие концентрации радона встречаются в гранитах и в метаморфических породах, тогда как менее метаморфизованные породы имеют несколько меньше ^{226}Ra. Радон поступает из земной коры через трещины в коренных породах и, либо растворяется в грунтовых водах, либо просачивается через трещины в окружающую среду. Проведенные радонометрические исследования установили радон в большинстве родников Чойгана (таблица 8). При близких средних значениях радона (около 200 Бк/л) высокие уровни радона отмечаются как в холодных, так и в термальных водах родниках. В холодных углекислых водах уровень радона составляет от 53 до 520 Бк/л, с максимальным значением в источнике № 3 (рисунок 4.13), при этом в термальных водах 4–948 Бк/л, с максимальным уровнем в роднике № 9. Углекислые воды Чойгана с содержанием радона >185 Бк/л можно отнести к слаборадоновым.

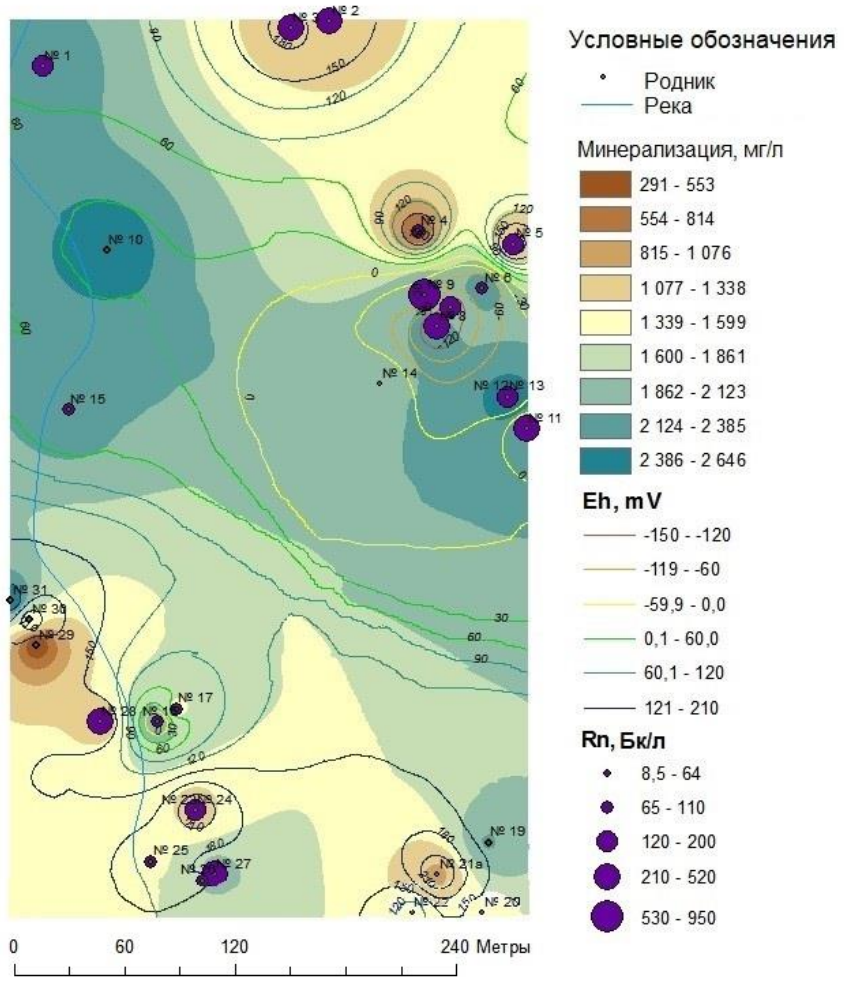


Рисунок 4.13 – Карта распределение радона на территории природного комплекса Чойган.

Высокая температура вод источников является основным фактором обогащения вод компонентами, однако на поведение радона в воде этот параметр среды не влияет. Образование радоновых вод связано с радиоактивным распадом и эманированием гранитов, обогащенных радиоактивными элементами, которые располагаются вблизи источников (Крайнов, 2012; Рычкова, 2012). Проявление радоновых вод указывает на активность тектонических разломов на исследуемой территории и зависит не только от геохимической обстановки, минерализации и температуры. Вместе с тем, нельзя не отметить, что появление высоких концентраций радона более часто приурочено к водам преобладающего азотного состава. Зарубежные исследования в этой области также показывают, что одним из путей поступления радона к поверхности может служить поток CO_2. Поскольку период полураспада радона составляет 3,823 суток, при высоких скоростях потока CO_2 по зонам разуплотнения миграция радона к поверхности из глубоких горизонтов возможна в течение нескольких дней (Bonotto, 2014; Girault, 2014).

4.1.5 Изотопный состав

В пополнении запасов подземных вод участвуют воды различного генезиса – поверхностные (атмосферные осадки, ледниковые воды, речные воды), магматогенные, седиментационные. Для установления происхождения воды и природных процессов, происходящих в транзитной зоне (смешивание вод, процессы испарения), используют стабильные изотопы кислорода и водорода.

Выражение изотопного состава кислорода и водорода в природных водах представляют в абсолютных концентрациях (в частях на миллион, ppm), или относительно Международного стандарта среднеокеанической воды (SMOW), предложенного Г. Крейгом в 1961 г. и принятого за эталон. SMOW – это средняя проба воды, отобранной из океанов (Атлантического, Тихого и Индийского океанов) (Ферронский, 2009). Было установлено, что средний изотопный состав воды океана остается постоянным на протяжении длительного геологического времени, начиная с докембрия. В связи с этим принято считать, что воды Мирового океана характеризуются эталонным изотопным составом водорода и кислорода (SMOW), т.е. $\delta^2H = 0{,}0158$ ‰ и $\delta^{18}O = 0{,}1933$‰ (Крайнов, 2012).

Линия Крейга или глобальная линия метеорных вод – Global Meteoric Water Line (GMWL) широко используется во всех гидрогеологических исследованиях, относительно этой линии приводятся результаты изотопных данных. Эта линия соответствует отношению концентрации дейтерия к кислороду, рассчитанных относительно стандарта океанической воды (SMOW) и описывается уравнением: $\delta^2H = 8\delta^{18}O+10$ (‰) (Arnorsson, 2000; Ферронский, 2009).

Данные по значениям изотопов водорода и кислорода в исследованных подземных водах Чойгана располагаются вблизи линии Крейга и, несомненно, подтверждают их метеорное происхождение. Значения $\delta^{18}O$ и δ^2H для углекислых термальных и холодных вод (таблице 10), как оказалось, немного отличаются друг от друга: для термальных вод характерны более низкие уровни кислорода и дейтерия - от -14,4 до -18,8 ‰ и от -130 до -143 ‰ соответственно

Таблица 10 – Изотопный состав кислорода и водорода в подземных водах природного комплекса Чойган, ‰, SMOW

Номер родника	$\delta^{18}O$,	δ^2H,
	‰ SMOW	
Термальные углекислые воды		
1	-14,4	-132
6	-17,3	-138
7	-15,2	-130
9а	-15,9	-134
11	-18,6	-143
12	-18,4	-142
13	-17,3	-139
16	-17,8	-140
17	-18,7	-142
19	-18,5	-142
31	-18,8	-142
32	-17,9	-139
26	-18,4	-140
Холодные углекислые воды		
3	-16	-135
4	-13,7	-127
23	-18,2	-140
25	-17,3	-137
30	-17,9	-141
Грунтовые воды		
33	-16,8	-133

В минеральных водах отмечаются узкие интервалы изменения изотопных отношений, что можно объяснить небольшими вариациями изотопного состава в

источниках водного питания (Замана, 2011). В холодных углекислых водах содержания близки к углекислым минеральным водам и колеблются от -13,7 ‰ до -18,2 ‰ и от -127 ‰ до -141 ‰ для соответственно.

Отклонение положений точек $\delta^{18}O$ и $\delta^{2}H$ подземных вод Чойгана от GMWL указывает на неравновесное изотопное фракционирование (рисунок 4.14). Несколько точек холодных и термальных углекислых вод значительно отделяются от остальной группы, наклон линии тренда более пологий, отражающий утяжеление состава по кислороду. «Кислородный сдвиг» вправо возникает в геотермальных системах в результате изотопного обмена при высоких температурах между водой и кислородосодержащими вмещающими породами (Arnorsson, 2000; Belhai, 2016).

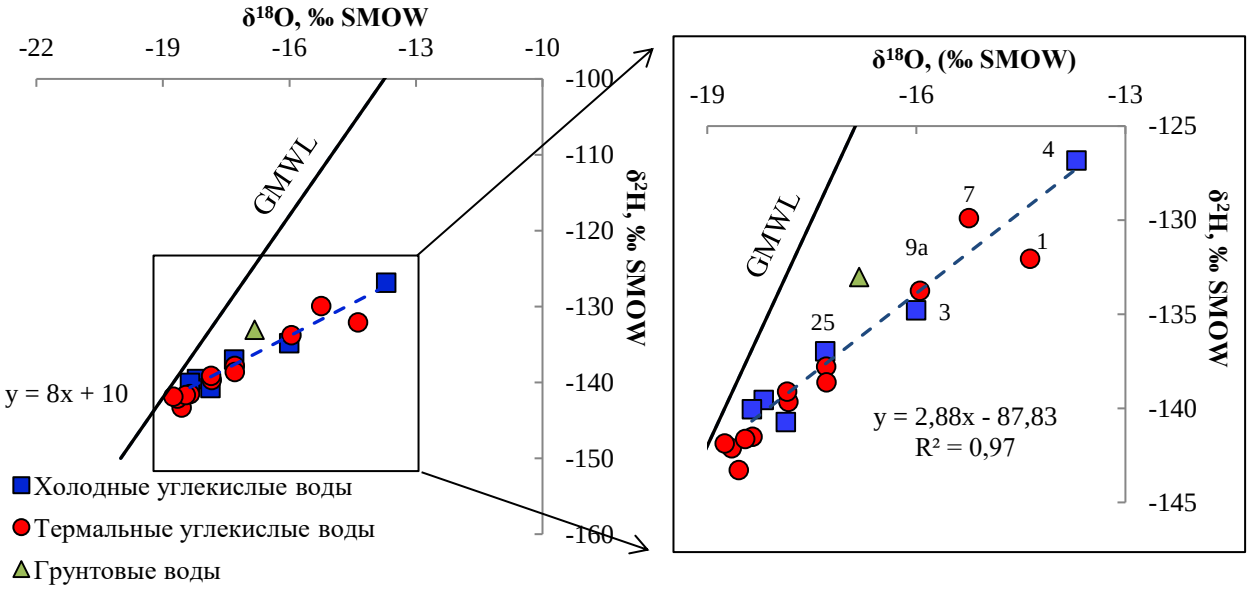
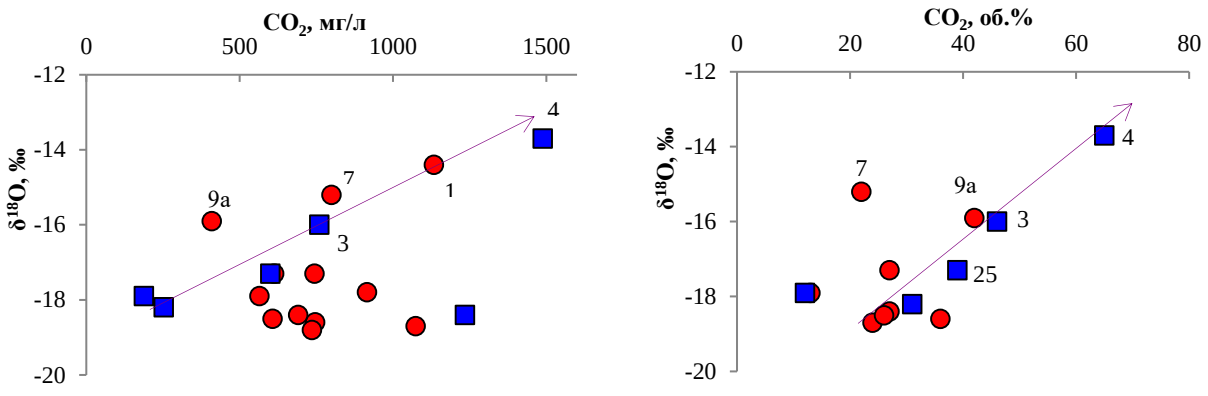


Рисунок 4.14 – Соотношение изотопов кислорода ($\delta^{18}O$) и водорода ($\delta^{2}H$) в подземных водах природного комплекса Чойган

В некоторых родниках была установлена зависимость содержания $\delta^{18}O$ от количества растворенной CO_2 в воде (рисунок 4.15). Максимальный сдвиг наблюдается в холодных углекислых водах родника №4 с высоким содержанием растворенной углекислоты (1488 мг/л) и преобладанием CO_2 в газовом составе (65 об.%).



(а) (б)

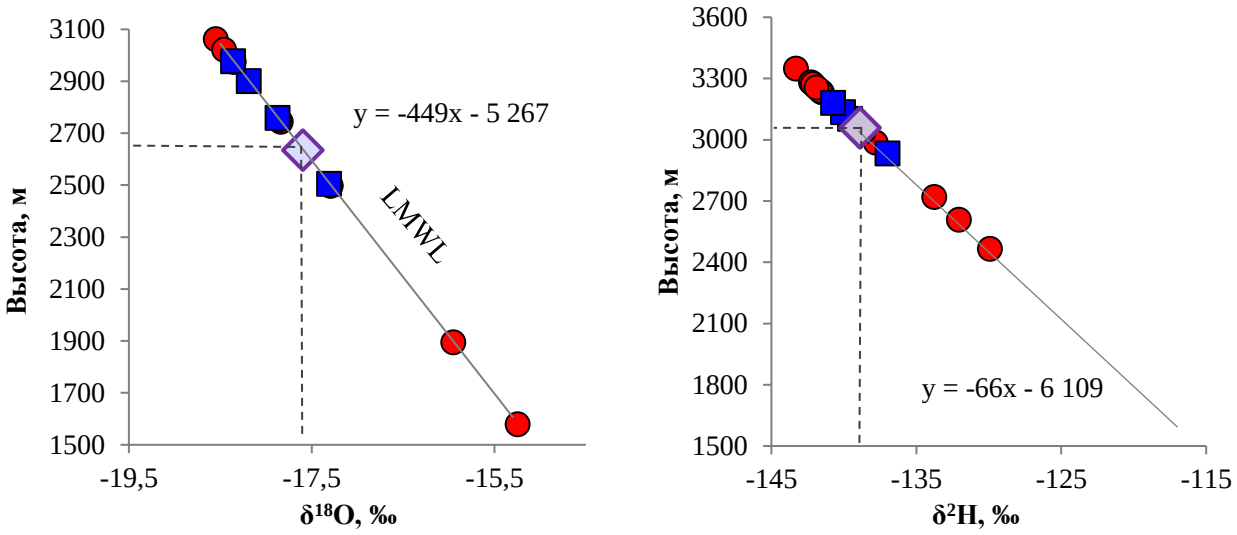
Рисунок 4.15 – Зависимость изотопа кислорода ($\delta^{18}O$) от (а) – концентрации свободной углекислоты, мг/л; (б) – растворенного в воде газа CO_2, об.%. в подземных водах природного комплекса Чойган (Shestakova et al, 2018)

При высоких концентрациях CO_2, как в газовом составе, так и растворенной, происходит так называемый «отрицательный сдвиг» по кислороду, который является результатом изотопного обмена кислорода воды с кислородом углекислого газа, происходит фракционирование изотопов кислорода во время барботирования свободного восходящего CO_2 на дегазационных пузырьках (Karolytė, 2017).

Кроме того, более облегченный изотопный состав воды может указывает на относительно высокое положение зоны питания подземных вод (Arnorsson, 2000; Sharifi, 2016). Выходы подземных вод Чойгана локализуются на абсолютных отметках 1550–1570 м, следовательно, зона области питания подземных должна находится на более высоких отметках. Данная гипотеза была проверена с помощью моделирования местной линии метеорной воды (LMWL) с помощью онлайн калькулятора изотопов атмосферных осадков (The online isotopes…), так как изотопный состав местных осадков не измерялся. По линии регрессии (LMWL) с нанесением данных по изотопному составу подземных вод можно оценить высоту местной области питания подземных вод (Gibrilla, 2017; Peters, 2018).

Изотопный состав водорода и кислорода атмосферных осадков изменяется от -117,0 до -139,0 ‰ и от -15,3 до -18,5 ‰ соответственно на высотах 1600–3044 м.

График показывает (рисунок 4.16), что исследуемый изотопный состав подземных углекислых вод ложится на смоделированную линию местных метеорных вод.



(а) (б)

Условные обозначения: ● – термальные углекислые воды, ■ – холодные углекислые воды, ◇ – средний изотопный состав термальных и холодных углекислых вод Чойгана.

Рисунок 4.16 – Оценка положения области питания подземных вод природного комплекса Чойган. Линия регрессии показывает соотношение между высотой и смоделированными значениями: а) $\delta^{18}O$ и б) $\delta^{18}H$ локальных атмосферных осадков (Shestakova et. al., 2018)

Наблюдается корреляция между высотой, $\delta^{18}O$ и $\delta^{18}H$, что говорит о том, что питание подземных вод осуществляется преимущественно за счет современных атмосферных вод и оценивается по $\delta^{18}O$ от 1600 м до 3100 м и в среднем составляет 2650 м. Результаты оценки высоты по $\delta^{18}H$ установили положение области питания вод на высоте от 1600 м до 3350 м (3050 м в среднем), полученные значения высоты оказались немного выше, чем установленные по $\delta^{18}O$. Наивысшая точка в Восточном Саяне находится на юго-востоке Восточного Саяна, в верховьях рек Иркут и Ока – хребет Мунку-Сардык (3490 м), представляющая собой локальный центр горного оледенения. Ближайшая наивысшая точка вблизи Чойгана является пик Топографов (3044 м), располагающаяся в нескольких километров от Чойгана, соответственно положение области питания более этой точки маловероятны.

В углекислых водах особый интерес представляет установление источника CO_2 в воде. Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов ^{12}C и

^{13}C (распространенность 98,89% и 1,11%). Изотопный состав углерода выражается отношением $^{13}C/^{12}C$ или относительной плотностью $\delta^{13}C$, которая равна:

$$\delta^{13}C, ‰ = 1000[(R_{образец} / R_{стандарт}) – 1], \quad (4.1)$$

где $R = {}^{13}C/{}^{12}C$.

В качестве стандарта принят углерод ископаемого моллюска Belemnitella americana из слоев формации PD (Пи Ди) в Южной Калифорнии (обозначается как PDB, а в последнее время используют Венский вторичный стандарт, обозначаемый как VPDB). Для стандарта PDB $^{13}C/^{12}C$ = 0,01125, а величина $\delta^{13}C$ (PDB) = 0 (Юдович, 2010).

Для характеристики природы CO_2 в подземные воды используют изотопный анализ углерода ($\delta^{13}C$). Выделяют несколько основных источников поступления углекислого газа: 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам (- 8‰<$\delta^{13}C$<-4‰); 2) образование CO_2 в процессе разложения карбонатных пород под действием температуры (0 < $\delta^{13}C$<+2‰); 3) выделение CO_2 при разложении органического вещества (- 26‰<$\delta^{13}C$<-12‰). Величина $\delta^{13}C$ атмосферного CO_2 лежит в пределах от -11 до -5‰ (Юдович, 2010; Галимов, 1968).

Изучением изотопов углерода в углекислых водах Восточного Саяна, в том числе и на Чойгане, занимался коллектив из Иркутска (Оргильянов А.Ю., Крюкова И.Г., Бадминов П.С.), и Улан–Удэ (Плюснин А.М.), результаты изложены в работах (Оргильянов и др., 2018, 2015; Плюснин, 2010). Данные по $\delta^{13}C_{CO2}$ в углекислом газе для исследованных образцов взяты из опубликованных материалов (Оргильянов и др., 2018) и представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Изотопный состав углерода подземных вод природного комплекса Чойган

Номер родника	$\delta^{13}C_{CO2}$,‰ (VPDB)*	$\delta^{13}C_{DIC}$, ‰(VPDB)*
5	-2,1	0,3
10	-	1,0
11	-1,1	-
15	-	1,0
18	-	-0,1
19	-1,6	-
27	-	-0,3

Примечание. «-» – нет данных. * – материалам (Оргильянов и др., 2018).

Результаты исследования показали, что углекислые воды Чойгана характеризуются относительно «тяжелым» $\delta^{13}C_{DIC}$, что указывает на происхождение

углекислоты за счет термометаморфизма карбонатных пород, мощные прослои которых широко распространены в геологическом строении исследуемого района. Вывод о генезисе CO_2 на Чойгане согласуется с данными многих авторов об образовании углекислоты в минеральных водах Восточного Саяна (Оргильянов и др., 2015; Плюснин, 2007).

Для выявления мантийной компоненты в подземных водах областей проявления новейшего вулканизма используют методы изотопно-геохимических исследований, а именно, определение отношения концентраций изотопов гелия $R=^3He/^4He$ в природных газах (этот газ инертен и практически не фракционирует в коровых процессах) (Лаврушин, 2018). Согласно современным представлениям, изотоп ^3He был захвачен веществом Земли во время аккреции планеты в составе первичного (первозданного) гелия, тогда как радиогенный изотоп ^4He постоянно образуется в литосфере при распаде урана и тория (Дучков, 2010; Рычкова, 2007). В атмосфере это отношение постоянное и равно $R_{атм} = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ (Толстихин, 2002). Чем выше будет величина отношения $^3He/^4He$, тем выше интенсивность выноса глубинного вещества.

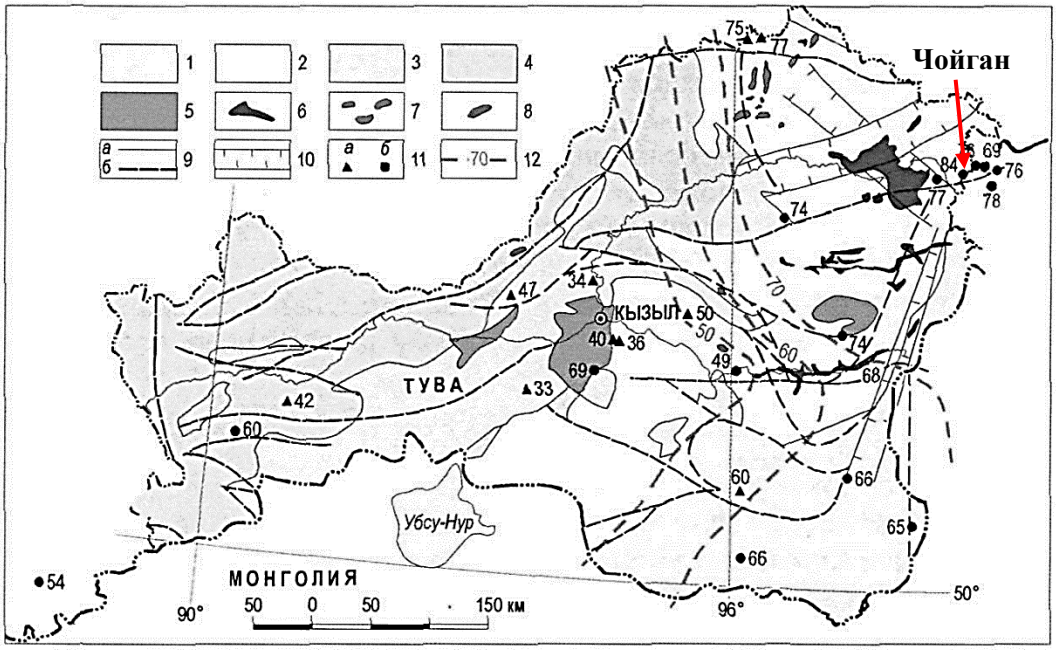
На территории Чойгана рядом ученых проводилось изучения теплового потока для оценки температуры земных недр и выявления аномальных зон в Тувинском регионе и Байкальской рифтовой зоне, результаты опубликованы в работах (Рычкова, 2004; Рычкова, 2007; Рычкова, 2009; Бадминов, 2013). Для этих целей использовался изотопно-гелиевый метод, основанный на установленной корреляции между значениями теплового потока (q) и отношением концентраций стабильных изотопов гелия R в газоводных флюидах источников (Поляк, 2004). Параметры q и R, являюсь индикаторами интенсивности современного тепломассопереноса из недр литосферных блоков мантии.

В Восточном Саяне по данным (Дучков, 2010; Рычкова, 2009) максимальные значения теплового потока составляют от 69 до 84 мВт/м^2, что в 2 раза превышает средние фоновые значения в Восточной Туве (34–44 мВт/м^2) и приурочены к зоне сопряжения Окинского и Азасского грабенов (рисунок 4.17).

На Чойгане уровни отношения $^3He/^4He$ изменяются от $1{,}22 \times 10^{-6}$ до $4{,}22 \times 10^{-6}$, это самое высокое для региона значение, установленное в свободном газе, что в разы выше, чем в атмосфере, что свидетельствует о распространении изотопно-гелиевой

аномалии, связанной с открытыми проявлениями позднекайнозойского вулканизма, в юго-западной ветви БРЗ (Рычкова, 2007; Рычкова, 2009).

По величине изотопа ^{20}Ne и отношения $^{4}He/^{20}Ne$ авторы (Дучков, 2010; Рычкова, 2009) установили, что на Чойгане на долю мантийного гелия приходится 25–35 % от общего его содержания, что указывает на современное поступление мантийного изотопа гелия в земную кору (Рычкова, 2009; Дучков, 2010). Однако наличие примеси мантийного гелия в газоводных флюидах вовсе не означает, что и все остальные компоненты флюидной системы имеют исключительно мантийный генезис.



1 – байкалиды; 2 – слаириды; 3 – каледониды; 4 – герциниды; 5 – мезозойские наложенные впадины; 6–8 – вулканические кайнозойские поля: 6 – четвертичные разломы: *а* – достоверные, *б* – предполагаемые 10 – новейшие грабены; 11 – пункты определения теплового потока (q); 12 – изолинии теплового потока в мВт/м^2.

Рисунок 4.17– Схема распределения теплового потока на территории Тувы по изотопно–гелиевым и геотермическим данным (Рычкова, 2009)

4.2 Углекислые воды северных родников

4.2.1 Общая характеристика

На северо-востоке Тувы в Восточном Саяне сосредоточены многочисленные проявления холодных углекислых вод, контролируемые Кандатским разломом (рисунок 4.18). Так в бассейне реки Кижи-Хем в 100–150 км севернее от Чойгана на площади около 1400 км^2 расположены родники Верхний и Нижний Кадыр-Ос, Соруг (Шандал-Ой), Даштыг-Хем (Арыскан), Исвен. В работе эти родники условно названы «северные родники». Современных исследований холодных углекислых вод на севере-востоке Тувы не проводилось.

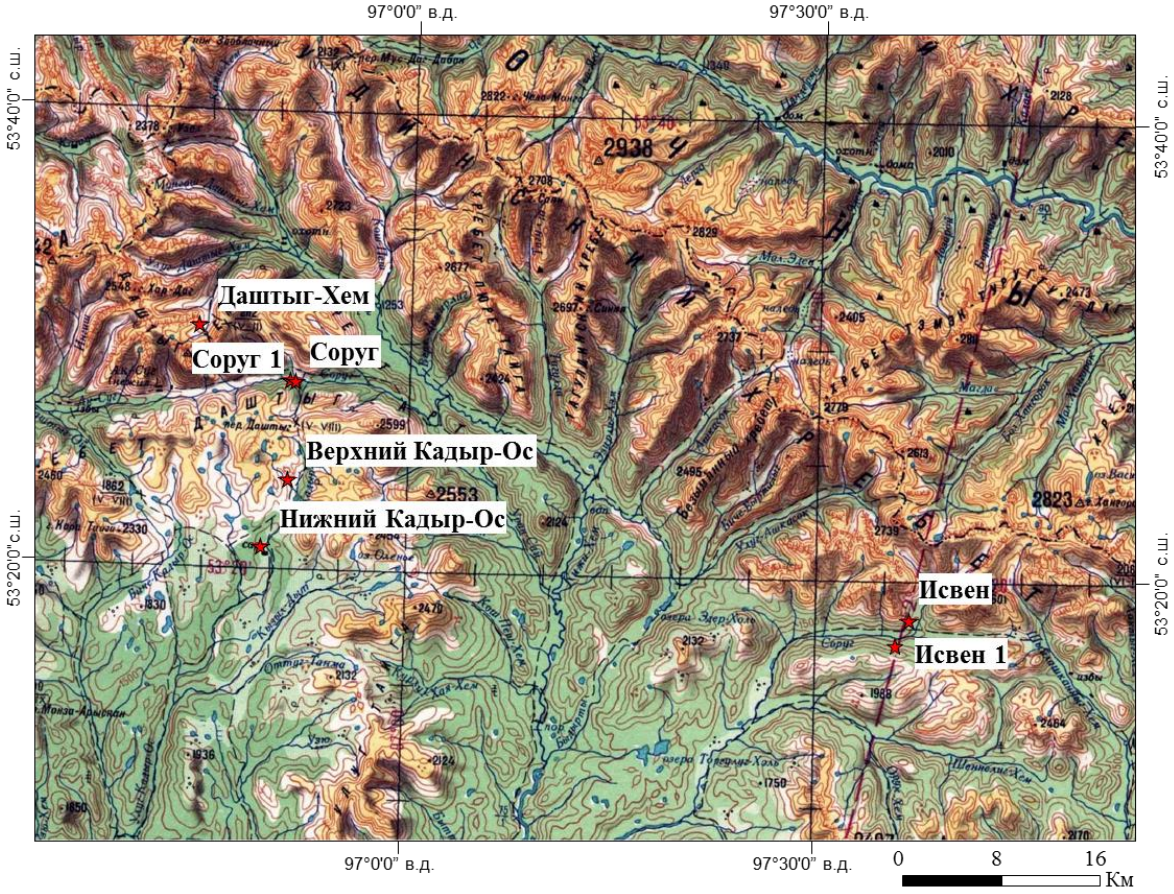


Рисунок 4.18 – Топографическая карта исследуемого района (Топографическая карта…, 1983)

Расположение северных родников в труднодоступной местности, без дорожного сообщения затрудняет их изучение и использование. Однако местные жители знают и верят в целебные свойства данных родников, и ежегодно посещают

их для лечения и оздоровления своего организма – это является частью культуры и традиций тувинского народа.

Группа углекислых родников **Верхний и Нижний Кадыр-Ос** (Уран–Сай) (53°23,99 с.ш., 96°51,865 в.д. и 53°21,037 с.ш., 96°50,062 в.д. соответственно) располагаются в 4 км друг от друга на левом берегу р. Улуг-Кадыр-Ос на абсолютной отметке 1665 м и 1795 м соответственно, представляют собой сосредоточенные струи углекислой воды из песчано-глинистого аллювия, под которым скрываются глыбы гранита и гранодиорита (Пиннекер, 1968; Объяснительная записка…, 2012) (рисунок 4.19).

Водовмещающие породы представлены туфами смешенного состава нижнедевонской осадочно-вулканогенной толщи кендейской свиты (Объяснительная записка…, 2012). Выходы источников приурочены к пойме реки, в связи с этим места сильно заболоченные, а воды родников – разбавленные. Территория в районе родника Верхний Кадыр-Ос имеет множество выходов подземных вод и в небольших углублениях на поверхности наблюдается газирование CO_2, дно сложено рыжими отложениями. Проба воды Верхний Кадыр-Ос была отобрана в наиболее глубоком месте с интенсивной дегазацией углекислого газа.

Источник **Соруг** (Шандал-Ой) располагается на высоте 1599 м (53°28,266 с. ш., 96°52,319 в. д.) в истоке р. Соруг (правый приток р. Кижи-Хема). Выход источника приурочен к пересечению широтного Кандатского разлома, протягивающегося вдоль долины р. Соруг, с тектонической зоной меридионального направления, на контакте эффузивно-осадочных пород хамсаринской свиты нижнего кембрия с интрузивными породами нижнего палеозоя (Оргильянов, 2017). Родник с дебитом 0,05 л/с расположен на заболоченной террасе реки у подножья склона, вода выходит из трещиноватых роговообманковых гранодиоритов палеозоя, перекрытых песчано-глинистым аллювием. В источнике интенсивно выделяются пузырьки углекислого газа на поверхность. Место выхода источника слагают ярко рыжие отложения. Вверх по течению реки Улуг-Уран-Сай в 1,5 км от родника Соруг, располагается еще один выход углекислых вод на отметке 1621 м (53°28,307 с.ш., 96°51,936 в.д.). Этот родник также был опробован и условно был назван Соруг 1.



Рисунок 4.19 – Карта геологического строения исследуемого района (Геологическая карта…, 2012)

Удаленные от населенных мест родник **Даштыг-Хем** (Даштыг, Арыскан) располагается у северного склона горы Арыскан – одной из вершин хребта Даштыг

на высоте 1806 м (53°30,668 с.ш., 96°45,102 в.д.). Узкая глубоковрезанная речная долина протягивается по линии субмеридионального тектонического разлома. Вода разгружается на левом берегу в 15 м от р. Аржан-Хем, в 2 км от ее впадения в р. Биче-Даштыг-Хем в месте прорыва гранитоидов ольховского комплекса среднего кембрия гранитами беллыкского комплекса среднего ордовика. Родник представляет собой три сосредоточенные струи, выходящие из рыхлых песчано-древесных отложений, перекрытые трещиноватыми гранитами девонского возраста (Пиннекер, 1968). На месте выхода образуются охристые отложения окислов железа. На поверхности выделяются частые и мелкие пузырьки углекислого газа.

Менее посещаемый местными жителями из-за своей труднодоступности родник **Исвен** (53°18,487с.ш., 97°37,483 в.д.) располагается на границе с Иркутской областью в осевой части хребта Восточного Саяна на высоте 1549 м в основании склона ущелья на правом берегу р. Соруг-Хем (впадающего в Кижи-Хем). В 200 м от основного выхода ниже по течению на левом берегу р. Соруг-Хем находится еще один выход углекислых вод, условно назван **Исвен 1**. Образование источника связано с протяженной зоной разлома на контакте пород среднего кембрия и нижнего протерозоя, идущей в широтном направлении вдоль северного склона долины р. Улуг-Бырчатыг. Вмещающими породами выступают трещиноватые амфиболитовые сланцы билинской свиты позднего рифея (Объяснительная записка…, 2012). Основной выход находится в основании крутого склона правого берега реки, вода вытекает из раздробленных рогообманковых сланцев. В месте выхода присутствуют охристые железистые отложения, отмечается постоянное выделение пузырьков газа и известковистые натеки вокруг родника (Пиннекер, 1968; Оргильянов, 2017). Дебит родника очень слабый всего 0,025 л/с.

Разгрузка подземных вод наблюдается в зоне сочленения регионального Канданского разлома в месте его пересечения с оперяющими зонами разрывных нарушений. Водовмещающие отложения представлены сложным сочетанием и строением нижнепротерозойских, преимущественно алюмосиликатных, образований отложений билинской, эффузивно-осадочных хамсаринской свит, карбонатно-терригенных отложений среднего кембрия и девона, прорванные интрузивными образованиями нижнекембрийского майнского комплекса плагиогранитов, среднекембрийских образований казырского, ольховского,

таннуольского комплексов габбро-диоритов и гранитойдов, нижнеордовикского беллыкского комплекса гранитов и гранодиоритов, нижнедевонскими интрузиями щелочных гранитоиодов сангиленского комплекса, мезозойских образований окуневского комплекса щелочных гранитов. В непосредственной близости от мест разгрузки подземных вод отмечаются проявления неоген-четвертичных излияний базальтов. Родники приурочены к области развития вулканогенных формационных комплексов среднего и позднего палеозоя и мезозоя.

Исследуемая территория характеризуется широкими проявлениями зон минерализаций, в частности, известны Аксугское медно-порфировое месторождение и Кадыр-Ойское рудопроявление, Арысканское проявления редкоземельной минерализации, группа рудопроявлений к югу от Арысканского – Монгойское, Анныяк-Тооргу-Ос-Хем, образующие Монгойский рудный узел.

Молибден-медно-порфировое месторождение Ак-Сугское с размерами 0,8× 0,9 км прослежено до глубин от 400 до 700 м лежит в пределах Аксугско-Монгойской молибденово-меднорудновой минерагенической зоны. Месторождение расположено на водоразделе р. Ак-Суг и его левого притока р. Даштыг-Ой в зоне Кандатского разлома. Рудное поле месторождения оконтуривается площадью распространения интрузии аксугского комплекса, сложенной кварцевыми диоритами, тоналитами, плагиогранитами, габбро, прорванными телами порфировидныхи порфировых гранитоидов. Промышленное оруденение залежей распространено на площади 0,8×0,9 км и прослежено до глубин от 400 до 700 м. Основную ценность месторождения представляют сульфидные руды с высоким содержанием Cu и средним – Mo; в промышленных концентрациях присутствуют рений, селен, золото и серебро.

Рудное месторождение Арысканское Дербинско-Арысканской редкометалльно-редкоземельной минерагенической зоны расположено в бассейне р. Кижи-Хем и в верховьях р. Ак-Суг, в западной части Арысканского рудного узла и апикальной части Аксугского массива щелочных сиенитов, значительно изменённых щелочным метасоматозом и контролируется субширотной тектонической зоной, оперяющей Кандатский разлом. Протяженность его 370 м при ширине 70 м. Оруденение представлено рибекитовыми альбититами, кварц-альбитовыми и кварц-альбит-микроклиновыми метасоматитами апикальной части

куполовидного тела щелочных сиенитов и гранитов арысканского комплекса раннедевонского возраста, прорывающего габбро-диориты ольховского комплекса (средний кембрий). Зона альбититов, кварцевых альбититов, кварц-альбит-микроклиновых метасоматитов, являющаяся рудным телом, по морфологии представляет собой уплощённо-куполовидную залежь с параметрами 200–375 × 70–100 м. Основные носители редкоземельных элементов в рудах – фергусонит, малакон и пирохлор. Преобладают элементы иттриевой группы.

К медно-порфировому типу относится Кадыр-Осское рудопроявление (Восточно-Тувинская медно-молибденоворудная минерагеническая зона), расположенное в 8 км южнее Аксугского месторождения в правом борту р. Кадыр-Ос. Зона сульфидной минерализации (1500 м на 300 м) сложена эффузивами хамсаринской свиты и прорывающими их гранитоидами таннуольского комплекса. В пределах рудного поля развиты дайки и мелкие тела гранит-порфиров и плагиогранит-порфиров, несущих прожилково-вкрапленную минерализацию пирита, халькопирита и молибденита.

Медно-молибденовое проявление Кижи-Хемское, площадью 20 км^2, расположенное на правобережье р. Кижи-Хем Восточно-Тувинской минерагенической зоны, приурочено к приконтактовой зоне аргиллизированных адамеллитов таннуольского комплекса и представляет собой штокверк кварцевых, молибденит-кварцевых, молибденитовых, реже – кварц-калишпатовых с молибденитом прожилков гидротемального генетического типа.

4.2.2 Ионный состав

Результаты анализа химического состава северных родников северо-востока Тувы представлены в таблице 12. По основным физико-химическим свойствам подземные воды **Даштыг-Хема** являются слабосолоноватыми минерализацией 2343 мг/л. Содержание углекислоты составляет 1373 мг/л. Температура воды составляет 3,3 °С, pH – 6,2, среда слабо восстановительная (Eh 24 мВ). По химическому типу вода гидрокарбонатная, преимущественно кальциевая. Ощутимое отличие минерализации углекислых вод обусловлено главным образом большим количеством гидрокарбонат-иона при взаимодействии подземных вод с

CO_2. Катионный состав отличается высокими относительно других углекислых источников сопоставимыми между собой концентрациями натрия и кальция 293 и 280 мг/л, соответственно, присутствием калия – 8 мг/л, низкой концентрацией магния – 24 мг/л, а также высокой концентрацией кремнезема – 62 мг/л и фтора (2,1 мг/л).

Таблица 12 – Химический состав углекислых вод северных родников, мг/л

Параметры	Название родника						
	Даштыг-Хем	Верхний Кадыр-Ос	Нижний Кадыр-Ос	Соруг	Соруг 1	Исвен, основной выход	Исвен
Координаты (с.ш., в.д.)	53°30', 96°45'	53°23', 96°51'	53°21', 96°50'	53°28', 96°52'	53°28', 96°51'	53°18', 97°37'	–
T,°C	3,3	9,6	11,3	2,7	5,9	5,2	5,9
Eh, мВ	24	**-20**	44	28	66	-	-
pH	6,2	6,3	5,9	**5,8**	6,1	5,9	6,2
CO_2	**1373**	**1584**	246	**1780**	720	1280	860
HCO_3^-	1708	**1927**	403	1159	830	851	1037
SO_4^{2-}	25	62	**89**	17	16	19	29
Cl^-	5	**106**	16	4	1	14	17
Ca^{2+}	280	**394**	80	240	185	202	257
Mg^{2+}	24	**122**	33	59	37	24	18
Na^+	**293**	141	54	58	38	58	85
K^+	8	1	1	4	4	5	6
Минерализация	2343	**2753**	676	1540	1110	1234	1413
F^-	2,1	0,4	0,4	1,2	0,5	0,2	0,3
SiO_2	**62**	41	21	49	36	38	38
Fe	7	8	2	**13**	3	-	6
Тип вод	HCO_3-Ca-Na	HCO_3-Ca-Mg	HCO_3-Ca-Mg	HCO_3-Ca-Mg	HCO_3-Ca-Mg	HCO_3-Ca	HCO_3-Ca

Примечание: «-» - нет данных.

Среди всех рассматриваемых родников выделяется **Верхний Кадыр-Ос** также с самой высокой для холодных углекислых вод минерализацией (2753 мг/л) и концентрацией углекислоты – 1584 мг/л. Температура воды составляет 9,6 °С, величина pH 6,3, среда – слабо восстановительная (Eh -20 мВ). Насыщенная углекислотой вода в роднике Верхний Кадыр-Ос, выщелачивает водовмещающие породы, представленные туфами смешенного состава, и вода приобретает повышенную минерализацию, которая обеспечивается высокими содержаниями ионами HCO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+. По составу воды гидрокарбонатные

преимущественно кальциевые, но с повышенными относительно других родников концентрациями магния (122 мг/л) и натрия (141 мг/л), а также хлор-иона (106 мг/л). Содержание SiO_2 составляет 41 мг/л, а железа – 8 мг/л.

Пресная вода источника **Нижний Кадыр-Ос** имеет повышенную для холодных вод температуру воды – 11,3 °С, величину pH 6,1 и слабо восстановительную среду (Eh 44 мВ). Содержание растворенной углекислоты ниже по сравнению с другими родниками – 246 мг/л, и низкое содержание гидрокарбонат-иона 430 мг/л. По составу вода значительно отличается от остальных углекислых родников. Её минерализация составляет 675 мг/л. По химическому типу вода преимущественно гидрокарбонатная кальциево–магниевая. Отличительной чертой этого источника является высокое относительно других родников содержание сульфат-иона – 89 мг/л, что определяется наличием зон минерализаций в пределах изучаемой территории. Содержание оксида кремния и железа – невысокое, 21 и 2 мг/л соответственно.

Углекислые воды **Соруга** (Шандал-Ой) с температурой 2,7 °С по составу гидрокарбонатные кальциево–магниевые, слабосолоноватые по минерализации (1540 мг/л), имеют низкую величину pH – 5,8 и самую высокую концентрацию CO_2 в рассматриваемых родниках – 1780 мг/л, слабо восстановительные условия среды с Eh 28 мВ и высоким содержанием железа в воде – 13 мг/л. На высокое содержание железа указывают образования окислов железа вокруг источника. Дебет родника низкий 0,05 л/с (Объяснительная записка…, 2012). Концентрация SiO_2 повышенная – 49 мг/л.

Вода в источнике **Соруг 1** с температурой 5,9 °С по химическому составу является HCO_3-Ca-Mg, отличается от основного выхода (Соруга) меньшим содержанием растворенной углекислоты – 720 мг/л, пониженным содержанием основных ионов и микроэлементов – оксида кремния и железа (36 и 3 мг/л соответственно), а, следовательно, и более низкой минерализацией – 1110 мг/л. Значения водородного показателя pH составляют 6,1 и характеризуются повышенными значениями окислительно-восстановительного потенциала 68 мВ.

Подземные воды, отобранные из основного выхода родника **Исвен** (основной выход) на правом берегу реки Соруг (р. Улуг-Бырчатыг), холодные с температурой воды 5,2 °С, слабокислые с pH 5,9 и слабосолоноватые с общей минерализацией –

1234 мг/л. Насыщенность вод углекислым газом составляет 1280 мг/л. По химическому составу относятся к гидрокарбонатному кальциевому типу с примесью щелочей. Уровень содержания оксида кремния составляет 38 мг/л.

Проба из второго источника Исвена с температурой 5,9 °С и pH 6,2, отличается от основного источника меньшим содержанием растворенной углекислоты в воде – 860 мг/л, но более высокими концентрациями основных макрокомпонентов и, соответственно, минерализацией, сумма растворенных солей составляет 1413 мг/л. В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион, в катионном – кальций и немного в повышенных концентрациях отмечается натрий (85 мг/л).

На диаграмме Пайпера (рисунок 4.20) представлено соотношения основных компонентов в углекислых родниках севера-востока Тувы.

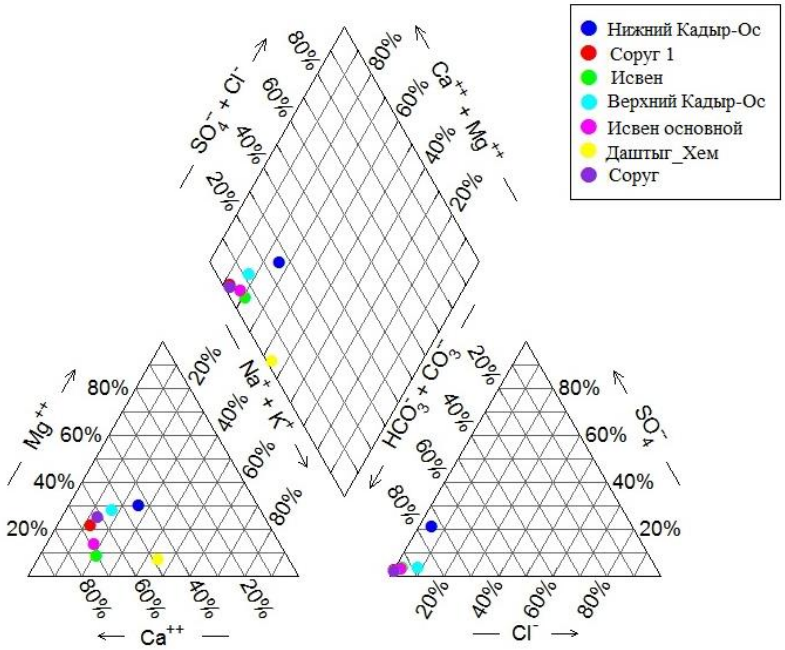


Рисунок 4.20 – Диаграмма Пайпера с нанесением химического состава холодных углекислых вод северных родников

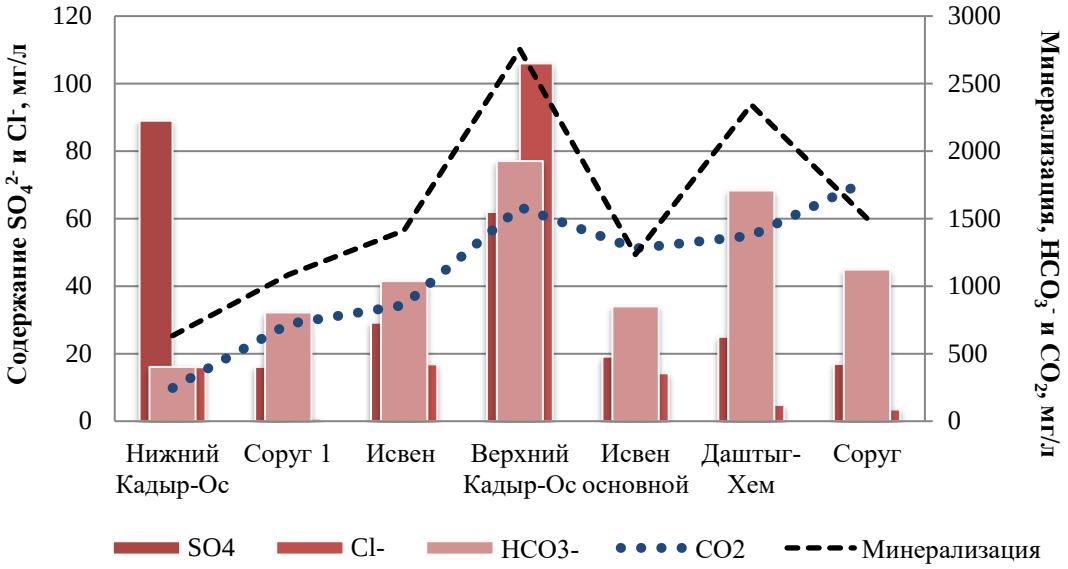
Северные углекислые родники Тувы являются пестрыми по катионному составу. На диаграмме Пайпера можно проследить преобладающее количество кальция в водах обособленное поле магния в родниках Нижний и Верхний Кадыр-Ос, Соруг и Соруг 1, что прослеживается при фоновых концентрациях магния 33-37 мг/л. Отмечается увеличение натрия в водах родника Верхний Кадыр-Ос и появление преобладающих концентраций натрия в водах родника Даштыг-Хем,

причем последние сопоставимы с концентрациями натрия в термальных водах Чойгана.

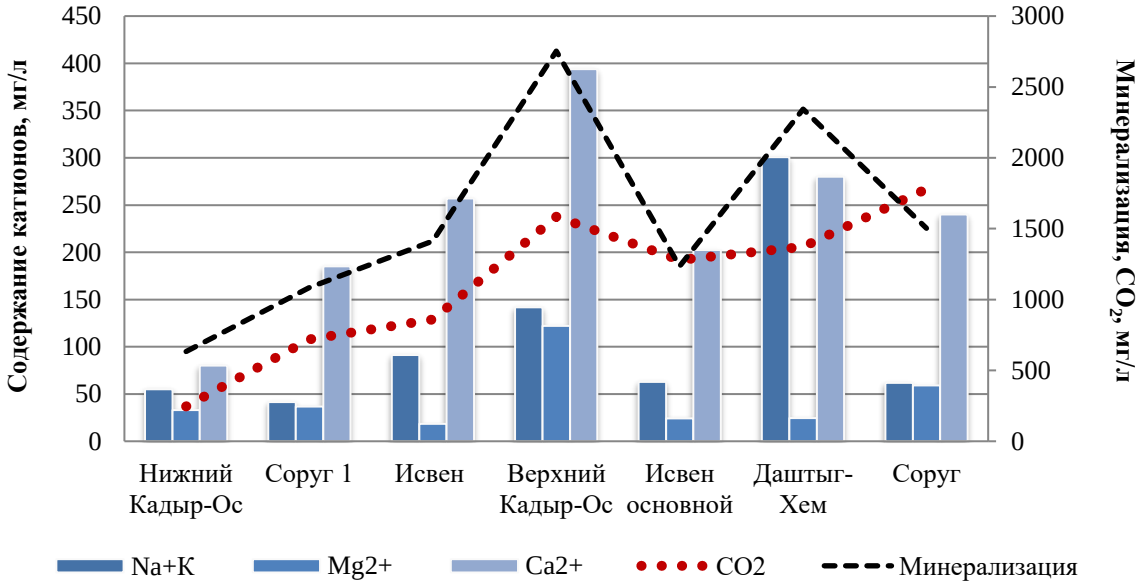
Следующая особенность химического состава вод северных родников определяется повышенными концентрациями сульфат-иона и хлор-иона в родниках Нижний и Верхний Кадыр-Ос и Исвен, что также свойственно холодным водам родников Чойгана. В остальных северных родниках, согласно диаграмме Пайпера, преобладают концентрации кальция, и по процентным соотношениям близки к распределению компонентов в холодных водах Чойгана.

Близость состава вод родников Исвен и Даштыг-Хем к составу углекислых вод Чойгана может определяться сходными условиями их формирования состава, в частности, связанных с изменением временного, газового, температурного и гидродинамического факторов.

На рисунке 4.21 наблюдается прямая зависимость между концентрацией углекислоты в воде и содержанием ионов HCO_3^-, Ca^{2+}, Na^+. Обогащение углекислых вод этими компонентами практически напрямую зависит от содержания в воде HCO_3^-, которое в свою очередь пропорционально парциальному давлению CO_2 в системе. При обогащение подземных вод CO_2 минерализация этих вод повышается в основном за счет увеличения концентраций гидрокарбоната вследствие растворения CO_2, а также кальция и натрия при активном растворении водовмещающих пород. Выделяется в этом ряду родник Соруг – при высоких содержаниях CO_2 минерализация, также, как и концентрация HCO_3^-, несколько ниже, возможно это связано с влиянием температуры на растворение CO_2.



(а)



(б)

Рисунок 4.21 – Распределение минерализации, CO_2 и концентраций (а) анионов и (б) катионов в холодных углекислых водах северных родников

По результатам анализа химического состава вод выявлено, что за прошедшие 50 лет с последнего изучения эти родников химический состав вод существенно не изменился, что говорит о стабильности в содержании всех макрокомпонентов (Пиннекер, 1968).

Обнаружение расхождений в значениях минерализации и CO_2 в родниках Верхний и Нижний Кадыр-Ос, которые значительно отличаются от данных

опробования 1968 г, опубликованных Е.В. Пиннекером, возможно связаны с опробованием разных выходов подземных вод при рассеянном характере разгрузки этих вод, разубоживанием и смешении разных типов вод, в частности, с поверхностными водами, содержащие весьма незначительные концентрации химических элементов.

4.2.3 Микрокомпонентный состав

Определяющей особенностью углекислых вод является кислая геохимическая среда со значениями pH 5,8–6,3 и высокие концентрации углекислоты 246–1780 мг/л, оказывающая агрессивное воздействие на вмещающие отложения и способствующие выщелачиванию и обогащению вод химическими элементами, в частности, элементами – Si, Fe, Mn, Ni, Co, Rb, Sr, Li и Be (рисунок 4.22, таблица 13).

С ростом растворенной углекислоты в воде происходит все большее накопление Fe, Si, Sr и Mn, вызванное их большей распространённостью в земной коре, а металлы Fe, Sr, Mn хорошо мигрируют в кислых водах восстановительной обстановки. Рост малоподвижных элементов Ni, Co, Rb, Li и Be выражен слабо при увеличении CO_2.

Микрокомпонентный состав холодных углекислых вод северных родников северо-востока Тувы отражает индивидуальные гидрогеохимические черты каждого источника, обусловленные проявлением зон рудной минерализации. В целом, для вод характерны высокие концентраций в растворе Si, Sr, элементов-гидролизатов (Fe, Mn, Al, Ni, Co) (таблица 13). На порядок и выше усиливается переход химических элементов в раствор породообразующих петрогенных элементов в процессе углекислотного воздействия, а при взаимодействии с интрузиями – на несколько порядков, особенно в зонах минерализации. Выделяется среди других родников родник Даштыг-Хем, расположенный в пределах Арысканской редкометалльно-редкоземельной рудной зоны. Его особенностью является высокие концентрации практически всех приведенных микроэлементов Ti, Cr, Ta, Y, Ag, Ba, Hg и Pb, прежде всего Li, Be, Zn, As, Rb, Zr, Nb, Mo, Th и U (превышение концентраций в несколько десятков раз по сравнению с другими родниками), а также тяжелых РЗЭ – Eu, Yb, Lu, Tm (таблица 13).

Таблица 13 – Содержание микроэлементов в холодных углекислых водах северных родников

Компонент		Нижний Кадыр-Ос	Соруг 1	Исвен	Верхний Кадыр-Ос	Исвен основной выход	Даштыг-Хем	Соруг
pH		5,9	6,1	6,2	6,2	**5,9**	6,2	5,8
CO_2	мг/л	246	720	860	1584	1280	1373	**1780**
Σ солей		633	1085	1413	2753	1234	**2343**	1503
Fe		1,8	3,1	5,6	8,0	0,1	6,7	13,5
Mn		0,1	0,6	0,7	0,9	0,7	**1,2**	1,0
P		0,01	0,02	0,03	0,07	0,003	0,02	0,02
Al		0,12	0,02	0,04	0,06	0,001	**0,16**	0,09
Si		10	17	18	18	18	**29**	23
F		0,4	0,5	0,5	0,4	0,2	**2,1**	1,2
Li		0,05	0,10	0,04	0,03	0,05	**0,99**	0,14
B		0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	**0,4**	0,2
Sr		0,7	0,7	1,0	**1,3**	**1,1**	**1,8**	1,0
Ba	мкг/л	0,02	**0,11**	0,05	0,05	0,05	**0,09**	**0,1**
Be		0,1	5	0,5	0,2	0,03	**121**	6
Ti		1,7	1,0	1,2	2,7	0,04	**3,3**	**2,9**
V		0,3	0,04	**2**	0,3	0,3	0,1	0,05
Cr		1,4	1,3	1,4	**3,3**	0,02	**3,1**	1,6
Co		0,5	**1,6**	0,3	**3,7**	0,3	0,6	**2**
Ni		1,9	**4,4**	1,1	2,6	1,1	1,3	**4,6**
Cu		**1,9**	0,4	0,5	0,7	0,3	0,2	0,1
Zn		4,8	**8,6**	4,2	4,3	1,9	**18,9**	**9,8**
Ga		0,01	0,04	0,06	0,04	**0,58**	0,05	0,08
Ge		<0,001	<0,002	**0,35**	<0,005	**0,22**	**0,41**	<0,002
As		7,5	0,1	0,1	1,3	0,1	**514**	9,3
Se		**0,1**	<2,0	<2,0	<5,0	**0,12**	**0,31**	<2,0
Br		26,7	0,6	18,7	**115**	**39,0**	10,2	5,6
Rb		0,5	0,1	**12,6**	0,2	**14,6**	**73,7**	0,6
Y		0,8	0,2	**4,0**	**4,4**	0,5	**5,2**	**4,2**
Zr		2,8	4,6	0,6	**40,4**	0,04	**181**	**91,5**
Nb		0,003	0,01	<0,01	0,01	0,006	**24,3**	0,1
Mo		**1,6**	0,1	0,5	0,1	0,9	**11,5**	0,5
Pd		<0,005	<0,01	<0,01	<0,025	-	0,32	<0,01
Ag		0,005	0,001	0,004	<0,025	0,001	**0,20**	0,01
Cd		0,8	0,1	**40**	0,1	0,02	0,4	0,0
Sn		0,01	0,01	0,04	0,02	0,002	0,02	0,01
Sb		0,02	0,01	0,03	0,05	0,01	0,02	0,03
Cs		0,02	<0,004	33	0,19	36	16	0,2
Ba		15	**111**	50	48	45	**90**	**97**
Hf		<0,0005	0,0005	0,005	0,09	0,001	**1,0**	0,05
Ta		**0,01**	<0,02	<0,02	<0,05	0,0004	<0,05	<0,02.
W		0,01	<0,02	<0,02	<0,05	0,01	0,01	<0,02
Re		0,004	<0,002	<0,002	<0,003	0,001	<0,005	<0,002
Pb		**0,12**	0,04	**0,10**	**0,06**	0,003	**0,13**	0,03
U		29,0	13,1	0,2	9,0	0,5	**953**	**33,2**
Th		0,03	0,01	0,01	0,03	0,0004	**0,1**	0,02

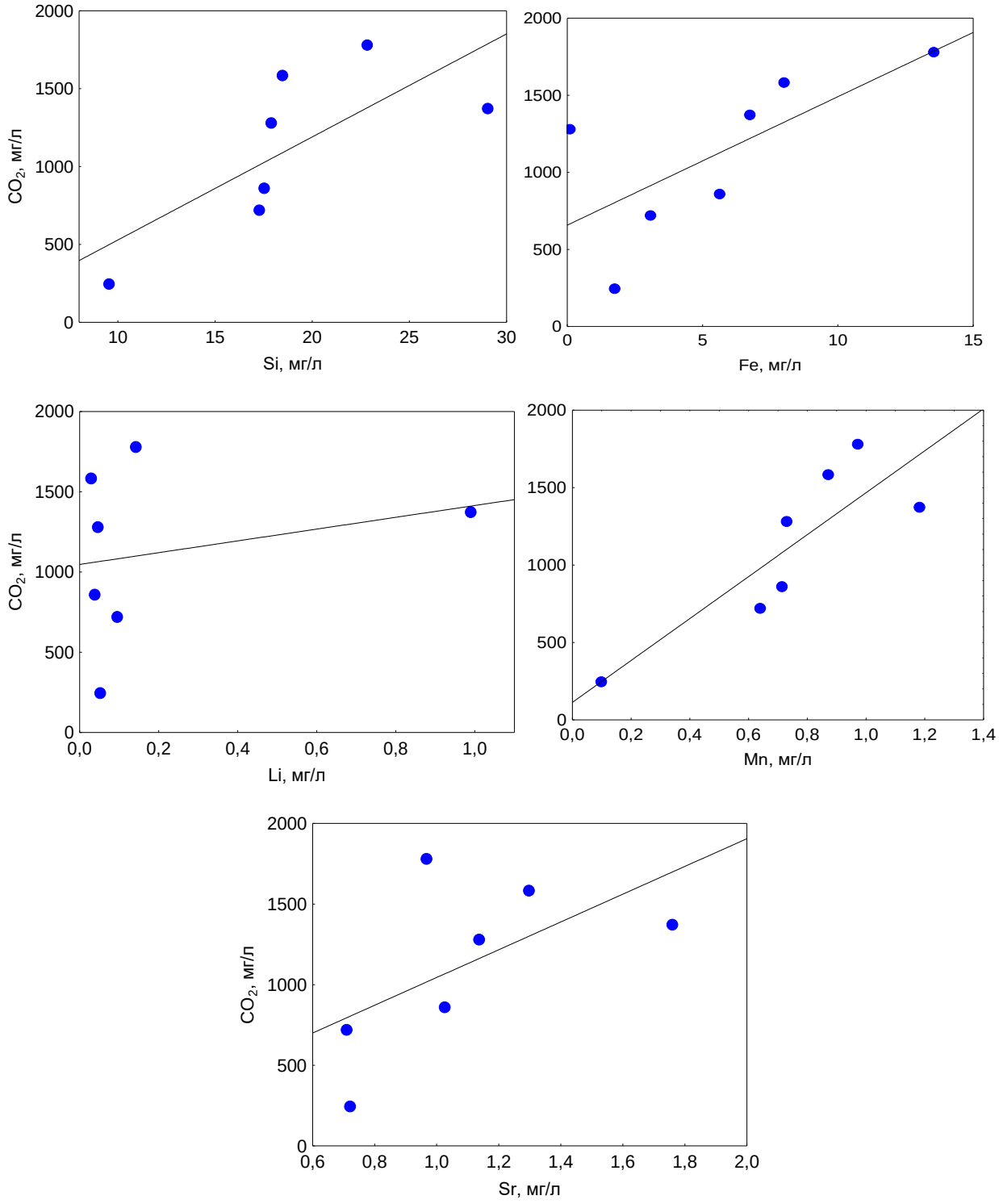


Рисунок 4.22 – Зависимость концентраций Si, Fe, Mn, Ni, Co, Rb, Sr, Li и Be от концентраций CO_2

Выходы родников Нижний и Верхний Кадыр-Ос локализованы в зоне молибденовой минерализации Кадырос-Кижихемскому молибденоворудного узла,

где отмечаются высокие содержания таких элементов как Cu, Cr, Mo, Ta Pb, Br (115 мкг/л), Y, Zr.

Микроэлементный состав родников Соруг и Соруг 1 характеризуется повышенным содержанием других элементов – Ti, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Ba, U и легких РЗЭ, приуроченных к выщелачиванию рудоносных основных магматических пород (лавы, базальты, андезиты) хамсаринской свиты и проявлением Аксугско-Могойской минерагенической зоны.

Характер распределения микроэлементов в основном выходе родника Исвен выражается в накоплении в воде редких и рассеянных элементов: Ge, Se, Rb, токсичных металлов в высоких концентрациях Ga и Br, а также концентрацией легких РЗЭ, при низком значении pH 5,9 и под действием углекислотного выщелачивания. Второй опробованный выход родника Исвен характеризуется отличными параметрами геохимической остановки (pH 6,2) и повышенной концентрацией CO_2, что выражается в накоплении высоких содержаний таких элементов как V, Y, Zr Cd, и Pb. Источниками элементов могут выступать выщелачиваемые амфиболитовые сланцы билинской свиты.

Минеральные воды, как термальные, так и холодные углекислые, обогащены РЗЭ, источником которых являются водовмещающие породы с высокими концентрациями редкоземельных элементов. Кроме того, фракционирование РЗЭ возникает под воздействием углекислотного выщелачивания в процессе взаимодействия в системе вода-порода.

Накопление РЗЭ в природных водах различно и контролируется в основном геохимической обстановки, содержания и распределения в исходной породе. Так в пресных околонейтральных подземных водах, а также в щелочных, редкоземельные элементы малоподвижны и сумма концентраций РЗЭ не превышает <0,1–1 мкг/л. Ограничение связано с сорбцией на твердых частицах в результате формирования ионных пар на поверхности частиц, например, адсорбция гидроксидами Fe и Mn, глинистыми минералами (Rongemaille, 2011; Скублов, 2005; Дубинин, 2004). Лантаноиды являются сильными восстановителями и легко взаимодействуют с металлоидами, при этом основность уменьшается в ряду от La до Lu (Балашов, 1976).

Кроме того, подвижность РЗЭ уменьшается с образованием труднорастворимых карбонатов, фторидов и фосфатов РЗЭ. Крайне низкие содержания РЗЭ наблюдается в щелочных азотных водах, на примере Паратунского геотермального района (Камчатка), уровни составляют сотые и тысячные доли мкг/л и приближаются к содержаниям в морской воде (Чудаев, 2016). Кислая среда благоприятствует обогащению и накоплению в воде редкоземельных элементов, так в углекислых водах с высокой концентрацией CO_2, например, в водах Терсинского месторождения (Кузбасс) с pH 6,7 и CO_2 1200 мг/л, сумма РЗЭ составляет 2,4 мкг/л (Копылова, 2011), а в углекислых водах месторождения Нижние Лужки (Дальний Восток) – 25 мкг/л при содержании свободной углекислоты – 500–2500 мг/л, что обусловлено высокой скоростью водообмена, высокими концентрациями РЗЭ в водовмещающих породах и взаимодействием «вода-порода» (Bax, 2010).

В таблице 14 приведены содержания РЗЭ в углекислых водах северных родников. Большие значения суммы РЗЭ наблюдаются в трех родниках – Соруг (6,86 мкг/л), Исвен (6,64 мкг/л) и Даштыг-Хем (3,67 мкг/л), обусловленные проявлением зон минерализации, около 1 мкг/л суммы РЗЭ обнаружено в родниках Нижнем и Верхнем Кадыр-Ос (1,38 и 1,19 мкг/л), и самые низкие значения в Соруг 1 и Исвен (основной выход) – 0,46 мкг/л и 0,47 мкг/л соответственно.

Исходя из отношения (La/Yb*), где Yb* – это концентрация элемента в Северо-Американском сланце (NASC), можно выделить две группы родников – с обогащением тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) и легких (ЛРЗЭ). При этом концентрации легких РЗЭ в несколько раз превышают концентрации тяжелых РЗЭ, что согласуется с характером их распределения в целом в геосфере (большей подвижности легких РЗЭ, чем тяжелых). Однако в двух родниках Даштыг-Хем и Верхний Кадыр-Ос преобладают тяжелые РЗЭ над легкими (2,55 и 0,76 соответственно). Показатель (La/Yb*) в родниках, изменяются в широких пределах от 0,02 до 2,13, отражающие весьма неравномерное обогащения вод РЗЭ, что определяется наличием зон минерализации, и в частности, ториевой в Даштыг-Хем.

Таблица 14 – Содержание редкоземельных элементов в холодных углекислых северных родниках, мкг/л

Параметры	Обогащенные легкими РЗЭ					Обогащенные тяжелыми РЗЭ	
	Нижний Кадыр-Ос	Соруг 1	Соруг	Исвен	Исвен основной выход	Верхний Кадыр-Ос	Даштыг-Хем
La	0,42	0,14	**1,32**	**0,95**	0,06	0,12	0,21
Ce	0,15	0,13	**2,36**	**1,83**	0,11	0,14	0,42
Pr	0,08	0,02	**0,27**	**0,25**	0,02	0,02	0,08
Nd	0,35	0,09	**1,21**	**1,24**	0,09	0,11	0,27
Sm	0,07	0,01	**0,23**	**0,29**	0,02	0,03	0,13
Eu	0,01	0,02	**0,08**	**0,11**	0,01	0,02	0,02
Gd	0,08	0,01	**0,36**	**0,43**	0,03	0,07	**0,20**
Tb	0,01	0,003	**0,06**	**0,06**	0,004	0,02	0,05
Dy	0,07	0,02	**0,36**	**0,47**	0,03	0,13	**0,44**
Ho	0,02	0,003	0,08	**0,11**	0,01	0,06	**0,12**
Er	0,05	0,01	**0,25**	**0,37**	0,03	0,19	**0,58**
Tm	0,01	0,001	0,03	0,06	0,01	0,03	**0,13**
Yb	0,05	0,01	**0,22**	**0,41**	0,04	**0,21**	**0,88**
Lu	0,01	0,003	0,03	0,08	0,01	0,05	**0,15**
ΣРЗЭ	1,38	0,46	**6,86**	6,64	0,47	1,19	3,67
ΣЛРЗЭ	1,08	0,41	**5,47**	4,67	0,44	0,31	1,13
ΣТРЗЭ	0,30	0,06	1,39	1,99	0,76	0,16	**2,55**
(La/Yb)n	0,80	**2,13**	0,59	0,23	0,13	0,06	**0,02**
Eu/Eu*	0,87	**7,01**	1,18	1,32	2,21	1,81	**0,46**
Ce/Ce*	**0,17**	0,53	0,86	0,82	0,81	0,64	0,70

Примечание: ЛРЗЭ – средние суммы легких РЗЭ, ТРЗЭ – средние суммы тяжелых РЗЭ. Показатели (La/Yb)n, Eu/Eu*, Ce/Ce*– рассчитаны по отношению к Северо–Американскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984). Величина аномалии выражается в численной форме по формулам: $Eu/Eu^* = Eu_n/(Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$; $Ce/Ce^* = Ce_n/(La_n \times Pr_n)^{1/2}$, если величина отношений <1 – отрицательная аномалии, >1 – положительная аномалия (Скублов, 2005).

На рисунке 4.23 приведены нормированные кривые РЗЭ холодных углекислых вод северо-востока Тувы. Профили распределения РЗЭ в водах не однотипны и характеризуются фракционированием тяжелых или легких РЗЭ, что связано с понижением ионного радиуса РЗЭ и с ростом атомного номера.

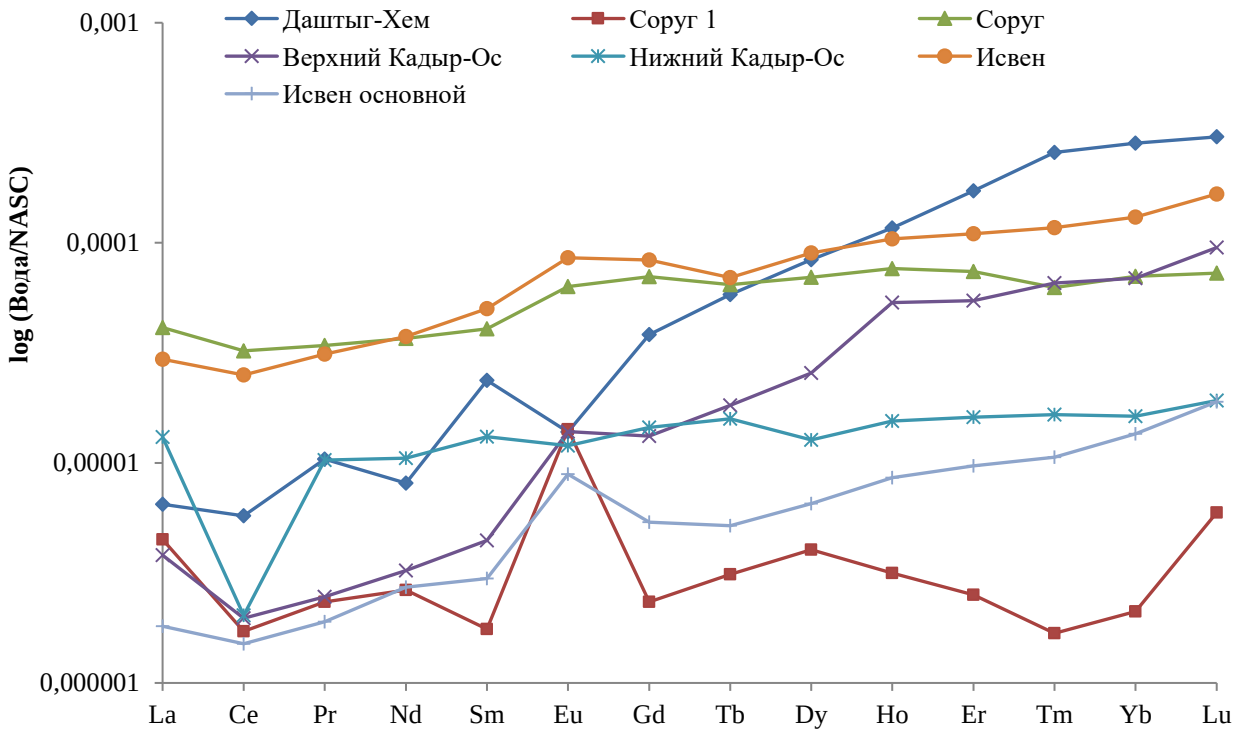


Рисунок 4.23 – Концентрации редкоземельных элементов в холодных углекислых водах северных родников, нормированные на Северо-Американский сланец (NASC)

Плоский горизонтальных характер имеют графики родников Соруг и Исвен с высокими концентрациями суммы РЗЭ, соответствующие обогащению легкими редкоземельными элементами. Дифференцированными сложными профилями, отражающими аномалии Eu, Ce, La, Sm и Dy, представлены распределения редкоземельных элементов в родниках Даштыг-Хем, Верхний и Нижний-Кадыр-Ос. В родниках Соруг 1 и Исвен (основной выход) наблюдается наименьшее содержание РЗЭ и профили их распределения носят ломаный характер.

Преобладание легких РЗЭ в родниках является не типичным для минеральных вод, и обусловлено, видимо, присутствием в породах минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевых шпатов, биотита, глинистых и фосфатных минералов) и взаимодействием в системе «вода-порода-газ». Обогащение вод тяжелыми редкоземельными элементами указывает на высокие их концентрации в породах (амфибола, пироксена, циркона и граната). Различные уровни содержаний лантаноидов вероятнее всего являются отражением различного состава вмещающих пород, в том числе гранитов, а также зон минерализаций.

В роднике Нижний Кадыр-Ос проявлена отчетливо отрицательная Ce-аномалия (Ce/Ce*) = 0,17. Это связано с pH–Eh условиями системы, которые обусловливают распределение церия между твердой и жидкой фазами. Наличие отрицательной Ce-аномалии в кислых водах указывает на изменения формы церия при окислении с Ce^{3+} до Ce^{4+}, который является малорастворимым и, соответственно, активно удаляется из водных растворов совместно с коллоидами (гидроокислами железа и марганца) (Дубинин, 2004). Также отмечаются незначительные отрицательные аномалии диспрозия (Dy) и лютеция (Lu).

Во многих родниках наблюдается высокая положительная Eu-аномалия (Eu/Eu*) = 1,18–7,01, максимальное значение отмечено в роднике Соруг 1, при этом содержания суммы РЗЭ крайне низкие. В подземных водах существуют две формы: Eu^{2+} – в восстановительном состоянии и Eu^{3+} – в окисленном состоянии, который легко растворяется, что приводит к положительным Eu-аномалиям. Многие исследования связывают положительную европиевую аномалию в холодных углекислых водах с pH <7 с извлечением его из минералов, в особенности из плагиоклаза или полевых шпатов, содержащие положительную аномалию Eu (Чудаев, 2016).

При обычных температурах для гипергенных процессов европий не восстанавливается. В магматических, метаморфических и гидротермальных процессах для европия характерна степень окисления +2 (Дубинин, 2004). В восстановительном состоянии Eu^{2+} имеет тенденцию к изоморфному замещению Ca^{2+} в структурах плагиоклазов, что также способствует положительным Eu-аномалиям (Yaowu, 1998). В нашем случае формированию положительной европиевой аномалии благоприятствует слабо восстановительная среда, установленная в водах северных родников Тувы, а также отражать повышенные температуры гидротермальных процессов (Дубинин, 2004). Слабая отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu*) = 0,32 выражена в родниках Даштыг-Хем и Нижний Кадыр-Ос.

Таким образом, различные формы кривых распределения РЗЭ отражают основные особенности геологического и гидрогеологического строения зоны гипергенеза. Высокие концентрации микроэлементов в углекислых водах достигаются в результате агрессивного воздействия углекислоты.

4.2.4 Газовый состав

В подземных водах северных родников был изучен свободный и растворенный газ, который представлен в таблице 15.

Таблица 15 − Газовый состав холодных углекислых вод северных родников

Компонент	Газ свободный				Газ растворенный	
	Об.%					
	Исвен	Даштыг-Хем	Верхний Кадыр- Ос	Нижний Кадыр- Ос	Верхний Кадыр-Ос	Соруг
Кислород	**2,4**	**0,7**	**0,6**	**1,5**	**11,2**	**6,7**
Азот	**10,1**	**3,0**	**2,5**	**6,5**	**48,1**	**32,9**
Метан	**0,20**	**0,01**	**0,001**	**0,0005**	**0,002**	**0,001**
Оксид углерода	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Углекислый газ	**87,2**	**96,2**	**97,0**	**92,0**	**40,8**	**60,4**
Этан (C_2H_6)	<0,002	<0,002	<0,002	**0,06**	<0,002	<0,002
Сероводород (H_2S)	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Пропан (C_3H_8)	**0,007**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Изобутан C_4H_{10}	**0,004**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Н-бутан C_4H_{10}	**0,007**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Неопентан C_5H_{12}	**0,03**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Изопентан C_5H_{12}	**0,013**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Н-пентан C_5H_{12}	**0,009**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Н-гексан C_6H_{14}	**0,001**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Н-гептан C_7H_{16}	**0,001**	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
N_2/O_2	4,21	4,29	4,17	4,33	4,29	4,91

В составе свободного газа углекислых вод северных родников доминирует углекислый газ, на его долю приходится от 87,2 об.% до 97 об.%. На втором месте находится азот (2,5–10,1 об.%), в углекислых водах обычно его содержание не превышает 10 об.% в свободной газовой фазе (Лаврушин, 2008). Меньшую долю в газовом составе занимает кислород (0,6–2,4 об.%), который имеет естественное происхождение и захватывается из потока инфильтрационных вод, насыщенных атмосферными газами (Лаврушин, 2008).

Также в газовом составе родников обнаружен метан 0,0005–0,2 об.%, с наибольшим его содержанием в роднике Исвен. В этом же роднике обнаружены и другие углеводороды, что может быть вызвано процессами биологического разложения органического вещества.

Состав растворенных в воде газов в родниках Верхний Кадыр-Ос и Соруг представлен преимущественно CO_2 (40,8–60,4 об.%), на доля азота приходится 48,1–32,9 об.%, а кислорода 11,2–6,7 об.%. Также в газовом составе обнаружен метан в незначительном количестве. Значения отношения N_2:O_2 во всех родниках близкие и составляют 4,3±0,5 моль/моль, что выше, чем в воздухе (3,7) и отражают низкие содержания азота и кислорода в газовом составе углекислых вод.

4.2.5 Изотопный состав

Данные по $\delta^{13}C_{CO2}$ в углекислом газе для исследованных образцов взяты из опубликованных материалов (Оргильянов и др., 2018) и представлены в таблице 15. Изотопный анализ (таблица 16) углерода– 13 установил довольной «тяжёлый» изотопный состав гидрокарбонат-иона.

Таблица 16 – Изотопный состав углерода в холодных углекислых водах северных родников, ‰

№ п.п.	Название родника	$^{13}C_{DIC}$, ‰	$\delta^{13}C_{CO2*}$, ‰
1	Нижний Кадыр-Ос	-0,3	-
2	Верхний Кадыр-Ос	1,4	–4,4
3	Даштыг-Хем	0,9	–4,3
4	Исвен	-1,9	–4,1
5	Соруг	-	–3,9

Примечание. «-» – данные отсутствуют. * – по материалам (Оргильянов и др. 2018).

В исследуемых углекислых водах северных родников значения $\delta^{13}C_{DIC}$ на 2–6 ‰ тяжелее, чем в равновесной с раствором газообразной CO_2. Величины $\delta^{13}C_{DIC}$ и $\delta^{13}C_{CO2}$ изменяются от -1,9 до 1,4 ‰ и от -3,9 до 4,4‰ соответственно, что примерно соответствует промежуточному положению между магматическим и термометаморфическим происхождением углекислоты.

Вывод о генезисе CO_2, особенно о магматогенном, на основе изотопных характеристиках следует делать осторожно. Различные процессы, происходящие в системе вода–порода–газ, могут повлиять на исходные значения $\delta^{13}C$. При растворении/дегазации CO_2, осаждении/растворения карбонатов происходит значительное фракционирование изотопов углерода в углекислотной системе (Лаврушин, 2018).

Изучения изотопов гелия, рассматриваемых углекислых родников, нами не проводилось, однако существуют данные по значениям $^{3}He/^{4}He$ вблизи района исследования (район Ак-Суг–Арыскан, 53°41′с.ш., 96°28′ в.д.), который характеризуется высокими значениями $R = 1{,}21 \cdot 10^{-6}$ и наличием мантийного гелия (He = 9,9 %) (Дучков, 2010; Рычкова, 2007). Тепловой поток по геотермическим данным составляет от 74 до 80 мВт/м^2 (Соколова, 2008). Участок расположен в Сисимо-Казырской зоне Восточного Саяна в пределах редкометалльного месторождения Арыскан. Повышенные значения изотопов гелия увязываются с новейшими неотектоническими движениями и отражают магматическую активность в регионе (Соколова, 2008). В своих работах по изучению изотопов гелия в Восточной Туве А.Д. Дучков, К.М. Рычкова и др. сделали выводы о проявлении обширной изотопно-гелиевой аномалии, которая является продолжением аномалии на запад в пределах Байкальской рифтовой зоны. С востока на запад Тувы происходит снижение изотопно-гелиевого отношения до фонового значения, и величина теплового потока составляет 42 мВт/м^2. (Дучков, 2010).

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Химический состав подземных вод представляет собой результат сложного взаимодействия компонентов вещественного состава данной гидрогеологической системы в каждый конкретный момент ее существования. При изучении условий формирования химического состава подземных вод следует различать виды взаимодействия – процессы, происходящие в системе, и факторы – причины или явления, которые их вызывают. Основные процессы, формирующие состав природных вод – это растворение и выщелачивание, кристаллизация (осаждение), гидролиз, сорбция и десорбция, комплексообразование. К числу факторов, определяющих химический состав подземных вод, относят климат (температура и осадки), рельеф, тип горных пород, интенсивность водообмена и др. (Геологическая эволюция…, 2007).

В зоне гипергенеза наиболее широко распространены карбонатные, силикатные и алюмосиликатные породы. Известно, что растворение алюмосиликатов и карбонатов различно – в первом случае происходит инконгруэнтное растворение минерала, а во втором конгруэнтное. Конгруэнтное растворение характеризуется полным разрушением кристаллической решетки, при котором все компоненты твердой фазы переходят в раствор, а инконгруэнтное протекает по механизму гидролиза – реакции обменного разложения между водой и различными химическими соединениями, с образованием вторичной фазы принципиально иного состава (Геологическая эволюция…, 2005).

В естественных условиях система вода-порода является равновесно-неравновесной: водный раствор всегда неравновесен с отдельными минералами магматического или метаморфического генезиса, но одновременно равновесен с определенной гаммой вторичных минеральных фаз. Это обстоятельство определяет способность воды непрерывно растворять одни минералы, обогащаясь химическими элементами, и формировать новые вторичные продукты.

Взаимодействие между горными породами и подземными водами можно рассматривать как ряд отдельных химических реакций. Начальными продуктами этих реакций являются какие-либо исходные минералы и вода, конечными – вторичные минералы, а также ионы и нейтральные молекулы, которые перешли в

жидкую фазу, или, если начальное минеральное вещество полностью перешло в водный раствор, только накапливающиеся в растворе компоненты.

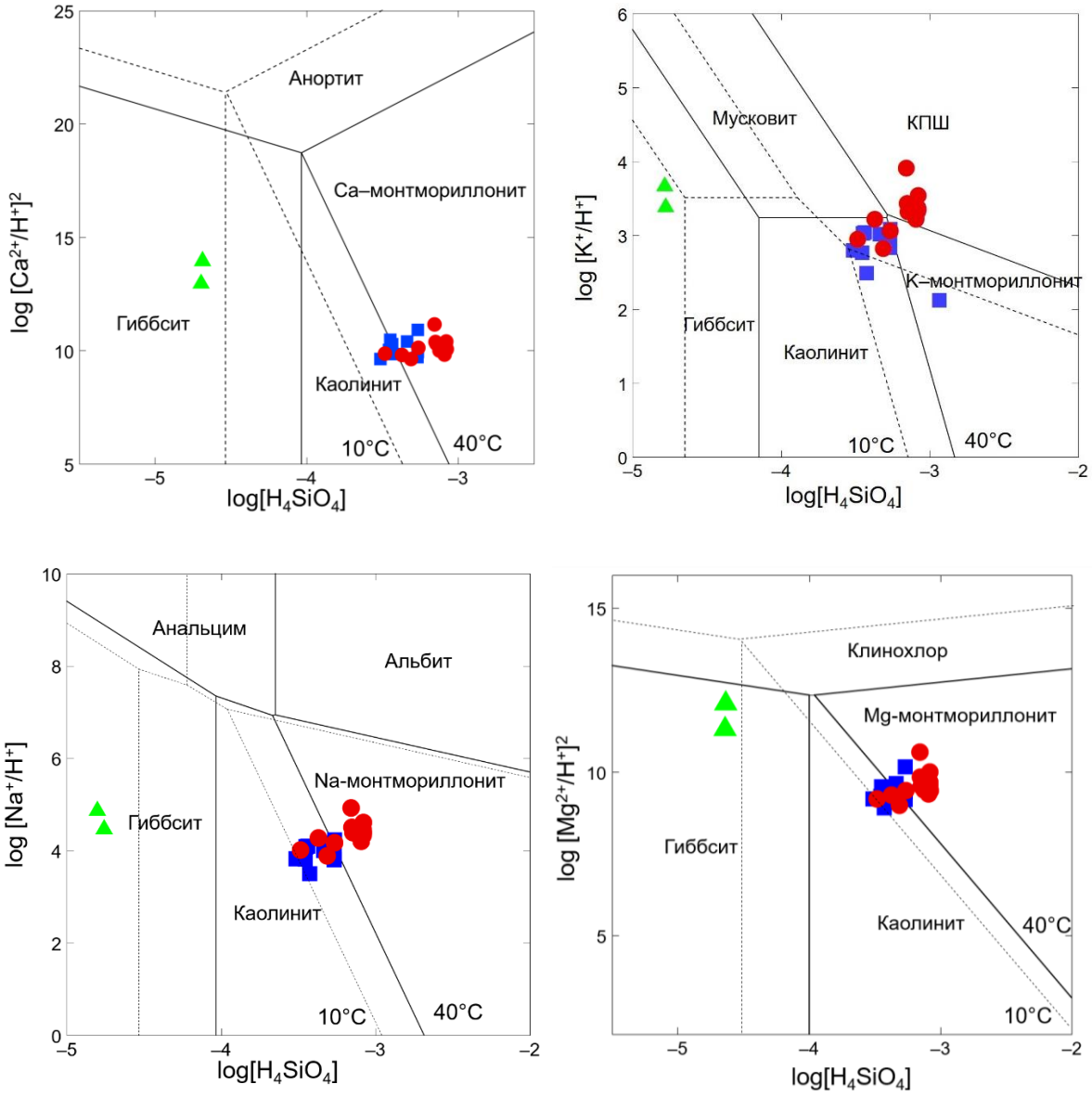
Для определения стадии взаимодействия подземных вод проведена оценка степени их насыщенности вторичными минеральными продуктами. При изучении степени насыщенности вод минералами использовался индекс насыщения вод SI (saturation index) представляющий собой log (Q/Keq), где Q – квотант реакции, представляющий собой произведение активностей веществ в растворе; Keq – константа равновесия данного продукта. Указанный индекс позволяет оценить степень насыщения данного раствора к тому или иному минералу. Если SI равен нулю, раствор находится в равновесии с данным минералом, при SI<0, раствор недонасыщен к минералу (происходит его растворение), если значение SI>0, раствор пересыщен к минералу и происходит его осаждение (формирование) (Arnorsson, 2000).

Значения индексов насыщения вод на исследуемой территории были рассчитаны с использованием компьютерной программы PHREEQC. Физико-химическое моделирование выполнялось для условий нормального атмосферного давления при температуре разгрузки вод. Для визуализации результатов расчета представлены широко используемые в гидрогеохимии диаграммы полей устойчивости алюмосиликатных, карбонатных и сульфатных минералов, выполненные в ПК GWB.

5.1 Оценка равновесия углекислых вод природного комплекса Чойган с горными породами

Для определения степени равновесия подземных вод Чойгана с минералами горных пород проведена оценка степени их насыщенности минеральными продуктами. Расчеты минеральных равновесий чрезвычайно важны для познания формирования минерального состава подземных вод. Они позволяют без изучения образцов горных пород установить какие минералы вода формирует, а какие растворяет, кроме того, эти процессы контролируют содержания химических элементов в растворе. Результаты термодинамического моделирования

представлены в таблице 17 и в виде диаграмм полей устойчивости алюмосиликатных (рисунок 5.1), карбонатных и сульфатных минералов.



Условные обозначения: ■ – углекислые холодные воды; ● – углекислые термальные воды; ▲ – грунтовые воды.

Рисунок 5.1 – Диаграммы полей устойчивости минералов с нанесением данных по химическому составу исследуемых вод Чойгана при 10°С (пунктирная линия) и 40°С (сплошная линия).

Таблица 17 – Индексы насыщения вод минералами (SI), рассчитанные при температуре разгрузки для подземных вод природного комплекса Чойган

Номер родника	Кальцит	Доломит	Арагонит	Стронцианит	Барит	Сидерит	Магнезит	Кварц	Каолинит	Мусковит	Иллит	Ca-mnt	КПШ	Ангидрит	Гипс	Флюорит	Анальцим	Анортит
Термальные углекислые воды																		
1	-0,17	0,02	-0,34	0,70	0,03	0,17	-1,45	0,68	2,05	2,84	1,31	0,35	1,21	-3,10	-2,90	-1,40	-1,65	-8,01
6	0,13	0,77	-0,03	0,81	0,04	-0,87	-0,97	0,86	3,33	4,94	3,29	3,8	2,37	-2,89	-2,75	-1,94	-0,60	-5,90
7	-0,02	0,43	-0,19	0,88	0,14	0,09	-1,19	0,95	4,10	6,08	4,21	3,24	2,94	-3,01	-2,82	-2,18	-0,23	-5,54
8	0,12	0,35	-0,05	0,73	-0,40	-0,69	-1,40	0,91	4,86	7,11	4,91	4,01	3,13	-3,23	-3,06	–	–0,09	-4,63
9	-0,08	0,26	-0,25	0,64	0,11	-0,93	-1,28	0,89	3,91	5,68	3,81	1,88	2,59	-2,84	-2,69	-1,38	-0,47	-5,72
9а	0,75	1,85	0,58	–	–	0,08	-0,53	0,84	–	–	–	2,77	–	-3,04	-2,86	-1,56	–	–
10	0,44	1,40	0,28	1,19	0,12	0,2	-0,64	0,85	2,65	4,14	2,73	1,45	2,23	-2,81	-2,68	-0,82	-0,66	-6,15
11	0,15	0,67	-0,02	0,89	0,07	0,11	-1,07	0,78	3,00	4,49	2,84	0,71	2,10	-2,84	-2,72	-0,38	-0,76	-6,07
12	0,34	1,01	0,17	0,96	-0,05	-0,44	-0,87	0,72	2,56	3,90	2,40	1,2	1,82	-2,73	-2,68	-1,17	-0,85	-5,89
13	0,32	1,05	0,15	0,97	-0,11	0,09	-0,83	0,72	2,62	4,00	2,47	1,17	1,85	-2,83	-2,77	-0,45	-0,85	-5,96
15	0,27	0,70	0,11	0,98	0,42	0,04	-1,20	0,87	4,14	6,11	4,12	4,6	2,76	-2,37	-2,19	–	-0,24	-5,21
16	-0,24	-0,22	-0,41	0,48	0,37	-0,41	-1,60	0,84	6,91	10,03	7,01	5,51	3,83	-2,40	-2,24	-1,26	0,91	-2,92
17	-0,49	-0,74	-0,65	0,10	0,40	-0,29	-1,89	0,74	3,21	4,20	2,40	0,34	1,53	-2,05	-1,85	-1,46	-1,40	-7,04
19	0,27	0,87	0,10	0,97	0,59	-1,13	-0,99	0,87	8,82	13,13	9,62	8,49	5,10	-2,09	-1,97	-1,34	-2,16	-0,08
26	-0,25	-0,34	-0,42	0,43	0,53	-1,06	-1,74	0,61	3,17	4,24	2,27	1,97	1,35	-2,20	-1,98	-1,77	-1,48	-7,03
27	0,05	0,29	-0,11	0,58	0,27	-1,29	-1,41	0,81	4,15	5,84	3,80	2,01	2,36	-2,27	-2,06	-1,39	-0,61	-5,68
31	0,39	1,07	0,23	1,05	0,33	-1,15	-0,94	0,89	4,38	6,55	4,54	2,95	3,00	-2,32	-2,16	-1,16	-0,03	-4,73
Среднее	*0,12*	*0,55*	*-0,05*	*0,77*	*0,18*	*-0,47*	*-1,18*	*0,81*	*3,99*	*5,83*	*3,86*	*3,47*	*2,51*	*-2,65*	*-2,49*	*-1,31*	*-0,41*	*-5,41*
Холодные углекислые воды																		
2	-0,66	-1,02	-0,83	0,21	0,07	-0,11	-2,03	0,87	2,02	2,38	1,14	-0,84	1,16	-3,07	-2,82	-1,45	-2,07	-8,59

Продолжение таблицы 17

Номер родника	Кальцит	Доломит	Арагонит	Стронцианит	Барит	Сидерит	Магнезит	Кварц	Каолинит	Мусковит	Иллит	Ca-mnt	КПШ	Ангидрит	Гипс	Флюорит	Анальцим	Анортит
3	-0,39	-0,49	-0,55	0,40	-0,03	-2,09	-1,78	0,86	2,60	3,37	1,92	0,49	1,54	-3,05	-2,81	-2,11	-1,64	-7,69
4	-1,68	-2,98	-1,84	-0,90	-0,27	-2,73	-3,02	1,32	6,43	8,23	6,02	3,13	3,50	-3,29	-2,98	-4,33	-0,28	-5,50
5	-0,84	-1,31	-1,01	-0,01	-0,12	-1,51	-2,17	0,70	4,48	5,99	3,64	2,37	1,97	-3,22	-2,93	-1,74	-1,10	-6,59
21а	-0,66	-1,44	-0,82	-0,11	0,60	-1,68	-2,49	0,80	2,44	2,61	1,15	-0,46	0,84	-1,99	-1,69	-1,17	-2,37	-8,45
23	-0,06	-0,21	-0,23	0,47	0,70	-1,32	-1,83	0,72	4,23	5,88	3,68	5,03	2,14	-1,93	-1,67	–	-0,87	-5,72
24	-0,13	-0,19	-0,30	0,48	0,65	-1,19	-1,74	0,83	3,17	4,28	2,61	2,14	1,82	-2,05	-1,78	-0,89	-1,38	-6,87
28	-0,44	-0,83	-0,61	0,24	0,58	-1,39	-2,10	0,78	4,05	5,31	3,22	1,63	1,87	-2,04	-1,74	-1,80	-1,29	-6,69
30	0,29	0,61	0,12	0,89	0,66	-1,13	-1,39	1,00	5,18	7,30	5,16	3,26	3,18	-2,14	-1,82	-2,39	-0,12	-4,83
Среднее	*-0,51*	*-0,87*	*-0,67*	*0,18*	*0,31*	*-1,41*	*-2,06*	*0,88*	*3,84*	*5,04*	*3,17*	*1,88*	*2,00*	*-2,53*	*-2,25*	*-1,98*	*-1,24*	*-6,77*
Грунтовые воды																		
29	-0,60	-2,5	-0,78	-2,2	-0,15	-0,61	-3,20	-0,49	1,52	2,44	0,02	-1,9	-1,00	-2,87	-2,57	-3,94	-3,79	-6,69
33	-0,30	-1,1	-0,53	-2,1	-0,76	-0,9	-2,10	-0,41	0,37	0,93	-0,97	-0,85	-1,20	-3,26	-2,90	-2,07	-4,10	-7,21
Среднее	*-0,67*	*-1,35*	*-0,50*	*-1,20*	*-0,31*	*-1,19*	*-1,05*	*-0,45*	*0,95*	*1,68*	*-0,47*	*-0,53*	*-1,10*	*-3,07*	*-2,74*	*-3,00*	*-3,95*	*-6,95*

Примечание. «–» – нет данных.

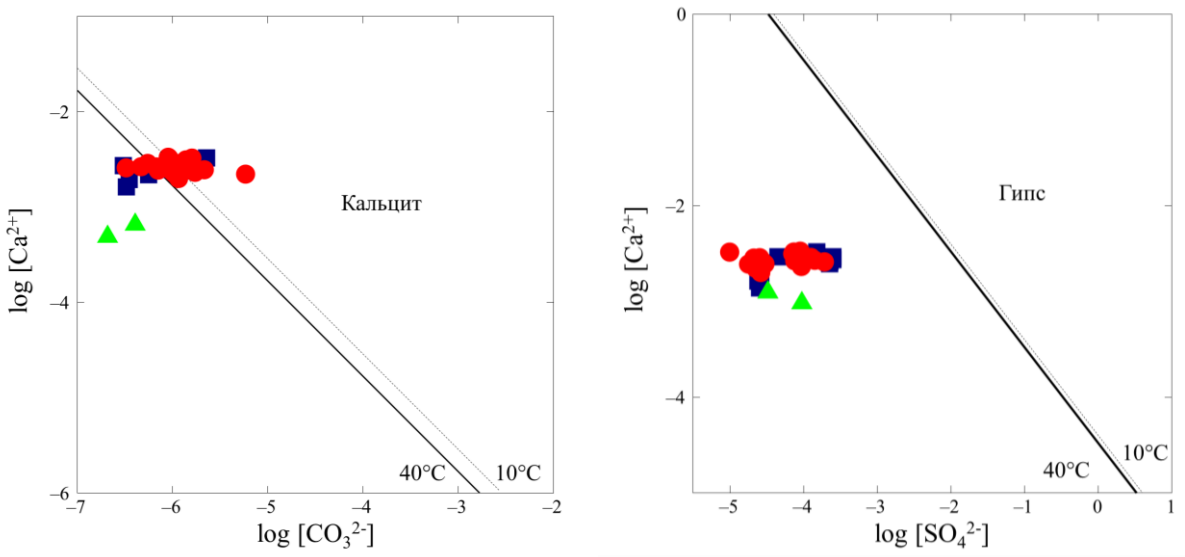
Расчеты индексов насыщения наглядно демонстрируют, что все исследованные подземные воды Чойгана, как слабосолоноватые углекислые, так и пресные грунтовые воды, неравновесны по отношению к первичным алюмосиликатам (альбит, анальцим, анортит, клинохлор), сульфатным минералам (гипсом, ангидритом), флюориту, и находятся в равновесии с продуктами инконгруэнтного их растворения (Геологическая эволюция…, 2005).

Не достижение равновесия природной воды с Ca–алюмосиликатами (в частности с анортитом) является результатом наличия карбонатов кальция, связывающих Ca^{2+} и выступающих геохимическим барьером.

Пресные грунтовые гидрокарбонатные кальциевые воды, с минерализацией <600 мг/л и околонейтральных значениях pH находятся на начальной стадии взаимодействия вода-порода и быстро обогащаются гиббситом (рисунок 5.1), поскольку константа растворения гиббсита очень мала ($10^{-37,7}$ при 25 °C). Кроме того, воды насыщены также к мусковиту и каолиниту (SI 0,9–2,4 и 0,3–1,5 соответственно), а в роднике № 29 приходят в равновесие с иллитом (SI 0,2). Анализ насыщенности вод карбонатными минералами показал, что воды далеки от равновесия с кальцитом, доломитом, арагонитом, стронцианитом, сидеритом и магнезитом (таблица 17, рисунок 5.3). Однако образование травертинов вокруг выхода родника № 33 говорит, возможно, о наличие равновесия вод с карбонатами и о дегазации углекислого газа в прошлом, способствующего осаждению кальцита (рисунок 5.2).



Рисунок 5.2 – Карбонатные образования в роднике № 33 (*фото Шестакова А.В.*)



(а) (б)

Условные обозначения: ■ - углекислые холодные воды; ● - углекислые термальные воды; ▲ - грунтовые воды.

Рисунок 5.3 – Диаграммы равновесия подземных вод Чойгана с (а) кальцитом и (б) гипсом при 10 ºС (пунктирная линия) и 40 ºС (сплошная линия).

На диаграммах полей устойчивости алюмосиликатных минералов (рисунок 5.1, таблица 17) холодные и термальные углекислые воды лежат в поле устойчивости каолинита. В результате растворения химические элементы, переходящие в раствор, последовательно достигают равновесия с теми или иными минералами, начиная с каолинита. Все термальные и некоторые холодные углекислые воды находятся на более высокой стадии взаимодействия вода–порода, чем грунтовые воды, и насыщаются монтмориллонитами разного состава. Увеличение времени взаимодействия подземных вод с горными породами, повышение температуры и воздействие свободной углекислоты способствует более интенсивному течению реакции гидролиза алюмосиликатов, продолжается рост содержаний в воде основных катионов, а также Si и Al, и на определенном этапе взаимодействия происходит формированию вместо каолинита – монтмориллонитов Ca-, Mg-, Na- и K-состава. Термальные воды лежат в поле КПШ, что говорит о различных стадиях взаимодействия воды с породами, где главным фактором выступает время. Равновесия вод с КПШ достигается при увеличении температуры,

минерализации и содержания SiO_2 в воде, растворимость которого растет в воде с повышением температуры.

Обогащение вод кремнием (содержания SiO_2 >20 мг/л) обеспечивает равновесие углекислых вод не только с глинистыми минералами, в частности с каолинитом и иллитом, но и с кварцем. Индекс насыщения вод показывает перенасыщенность всех изученных углекислых родников также по отношению к мусковиту и иллиту.

Анализ процессов взаимодействия вод с карбонатными показал, что холодные углекислые воды находятся в равновесии кальцитом, доломитом, арагонитом или слегка недонасыщены к ним, происходит растворение карбонатов и частичное осаждение (рисунок 5.3). Насыщение холодных и термальных вод стронцианитом и баритом (SI -0,27–0,89) обеспечивается за счет высоких концентраций Ba и Sr в воде (до 1,55 и 5,5 мг/л соответственно). Равновесие вод с магнезитом и флюоритом не достигается углекислых холодных и термальных водах.

В термальных углекислых водах насыщение вод карбонатными минералами (кальцитом, доломитом, арагонитом, баритом, стронцианитом и сидеритом) заметно увеличивается, что говорит о том, что воды прошли карбонатный барьер и кальций осаждается из раствора, это способствует накоплению натрия в воде. Связывается большая часть растворенного кальция и происходит формирование карбонатных минералов. При разгрузки подземных вод на поверхность, при их быстром остывании и дегазации, формируется плотный травертин, окаймляющий водовыводящие трещины.

Изменение химического типа вод, рост минерализации и определенная ассоциация вторичных образований говорит об эволюции состава вод по мере взаимодействия с горными породами.

5.2 Оценка равновесия углекислых вод северных родников с горными породами

Все углекислые воды северных родников пересыщены по отношению к алюмосиликатным минералам (каолиниту, иллиту, мусковиту, Na-, Mg-, Ca-, K-

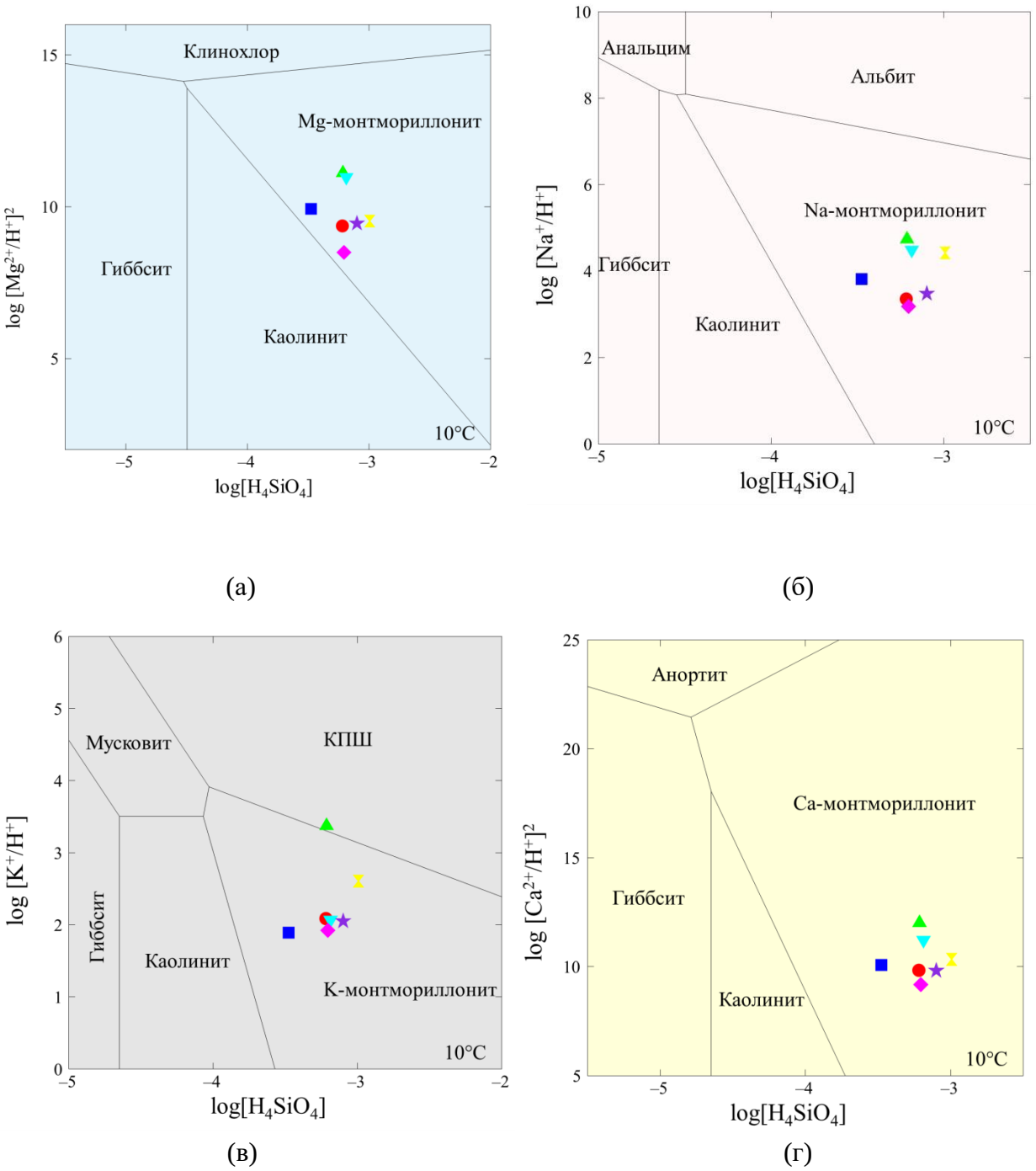
монтмориллонитам, КПШ) и насыщены кварцем и халцедоном (таблица 18, рисунок 5.4).

Таблица 18 – Индексы насыщения вод минералами при температуре разгрузки для холодных углекислых вод северных родников

Минерал	Название родника						
	Нижний Кадыр-Ос	Соруг 1	Исвен	Верхний Кадыр-Ос	Исвен основной	Даштыг-Хем	Соруг
Кальцит	-0,83	-0,63	**0,85**	**0,73**	-1,29	-0,06	-0,65
Доломит	-0,99	-0,90	**1,58**	**2,02**	-2,48	-0,17	-0,91
Арагонит	-1,00	-0,79	**0,68**	**0,56**	-1,45	-0,23	-0,82
Стронцианит	-1,91	-1,20	-0,12	-0,50	-2,21	-0,78	-1,27
Барит	1,38	0,56	1,03	1,19	0,98	1,21	0,84
Сидерит	-0,94	-0,94	**0,08**	**0,04**	-2,95	-0,54	-0,51
Магнезит	-1,88	-1,99	-1,02	-0,43	-2,95	-1,88	-2,03
Кварц	0,78	1,04	1,16	1,11	1,18	1,43	1,34
Каолинит	6,37	3,14	6,98	7,02	-0,69	3,34	2,24
Мусковит	7,86	3,32	10,23	9,08	-2,75	4,01	1,81
Иллит	5,49	2,13	7,71	7,01	-2,63	2,96	1,22
Ca-mnt	4,18	2,55	6,02	5,76	1,17	3,56	2,28
КПШ	2,12	1,32	4,63	3,34	-0,63	2,60	1,32
Ангидрит	-2,09	-2,57	-2,30	-1,96	-2,49	-2,39	-2,57
Гипс	-1,78	-2,26	-1,93	-1,63	-2,11	-1,99	-2,17
Флюорит	-1,55	-0,82	-1,06	-0,92	-1,42	**0,57**	**0,06**
Анальцим	-0,14	-1,96	-1,31	-1,13	-4,08	-0,63	-2,24
Анортит	-4,45	-7,92	-2,44	-2,82	-13,00	-8,01	-9,69

Это свидетельствует о том, что важнейшая роль в формировании состава подземных вод принадлежит процессам взаимодействия вод с алюмосиликатами. Равновесие вод с кремниевыми минералами указывает на осаждение излишков кремнезема из раствора в виде новообразованного кварца (халцедона). Стоит отметить, что воды родника Исвен (основной выход) среди приведённых минералов находятся в равновесии только с кварцем и халцедоном, вероятно, это связано с сильным разбавлением вод.

Согласно рисунку 5.4, точки лежат вне полей устойчивости анортита, клинохлора, альбита, что свидетельствует о неравновесном состоянии углекислых вод с первичными алюмосиликатными минералами. В процессе взаимодействия вода–порода, а также при агрессивном действии углекислого газа, в растворе активно накапливаются Si, Al, Na, Ca и др. элементы, выщелачивающиеся из алюмосиликатов.

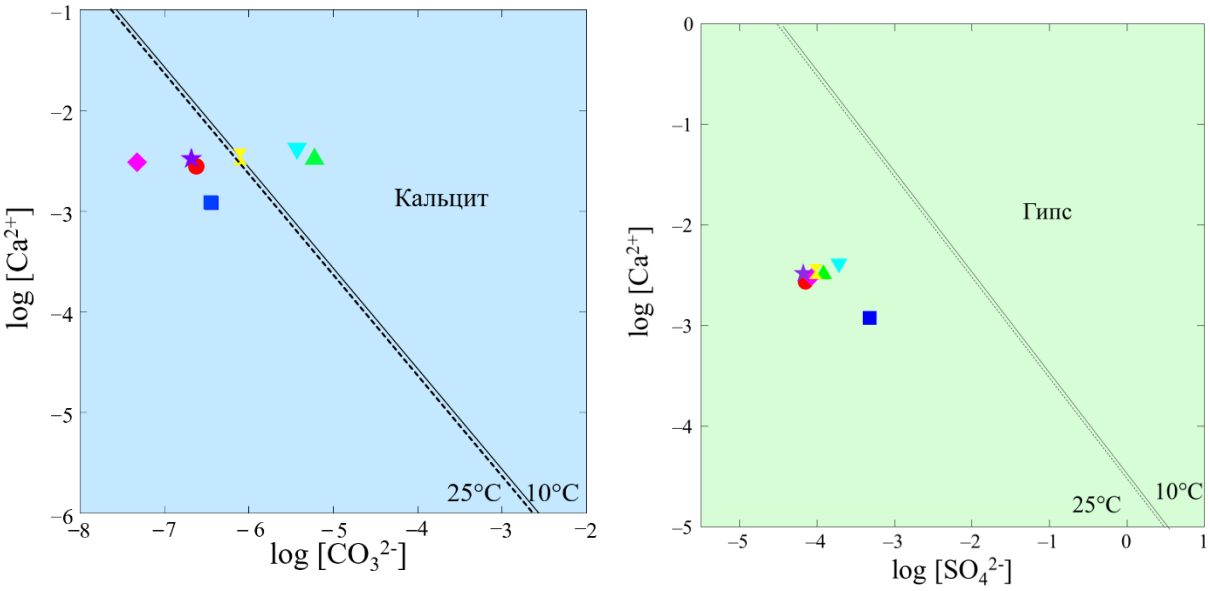


Условные обозначения: ■ – Нижний Кадыр-Ос; ● – Соруг 1; ▲ – Исвен; ▼ – Верхний Кадыр-Ос; ◆ – Исвен основной; ⧗ – Даштыг-Хем; ★ – Соруг.

Рисунок 5.4 – Диаграммы полей устойчивости минералов с нанесением данных по составу исследуемых холодных углекислых вод северных родников при 10 ºС.

По данным расчетов индекса насыщения вод минералами, практически все холодные углекислые воды не насыщены по отношению к карбонатным (кальциту,

арагониту, доломиту, стронцианиту, сидериту и магнезиту), т.е. происходит их растворение и постепенное накопление в растворе. В родниках Исвен, Верхний Кадыр–Ос и Даштыг–Хем при минерализации более 1400 мг/л устанавливается равновесие с карбонатами, что может достигаться в течение длительного времени взаимодействия воды с горными породами (Геологическая эволюция…, 2007).



(а) (б)

Условные обозначения: ■ – Нижний Кадыр-Ос; ● – Соруг 1; ▲ – Исвен; ▼ – Верхний Кадыр-Ос; ◆ – Исвен основной; ⧗ – Даштыг-Хем; ★ – Соруг.

Рисунок 5.5 – Диаграммы равновесия холодных углекислых вод северных родников с (а) кальцитом и (б) гипсом при 10 и 25 °С.

Все рассматриваемые воды не равновесны по отношению к сульфатным минералам (ангидрит, гипс), из-за низких концентраций сульфатов в воде. Насыщение вод флюоритом обнаружено в родниках Даштыг–Хем и Соруг с самыми высокими концентрациями фтора в воде 2,1 и 1,2 мг/л соответственно.

Следовательно, рассматриваемая система вода – порода оказывается равновесно-неравновесной: вода неравновесна с одними минералами, которые она непрерывно растворяет, но одновременно она равновесна с другими, которые она постоянно формирует.

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И ГЛУБИН ЦИРКУЛЯЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

При проведении полевых работ температура воды в родниках измерялась с помощью прибора Water Test. Очевидно, что температура воды на поверхности оказывается ниже глубинной, существующей в пласте или в геотермальном резервуаре. Разница температуры воды на поверхности и глубине связана с охлаждением вод при их подъеме в результате теплообмена с окружающими породами и смешивания с холодными грунтовыми водами, в том числе и атмосферными осадками.

Температура воды дает представление о физических условиях ее формирования, а с учетом температурного градиента, и о глубине ее циркуляции (Лаврушин, 2008).

Универсальным и полезным гидрохимическим инструментом для прогнозирования температур геотермальных систем на стадии разведки, разработки и производства геотермальной энергии являются геохимические геотермометры, представляющие собой уравнения, основанные на реакциях ионного обмена элементов, где химический состав вод термальных источников отражает господствующие глубинные пластовые условия. Их применение является относительно простым и экономичным.

Существуют различные программы для расчета глубинных температур, такие как SolGeo (Италия), GEOTHERM (США), AquaChem (США), GeoT (США) и другие, в которых заложены различные геотермометрические уравнения. Однако наличие широкого изобилия таких уравнений (порядка 35 уравнений) и отсутствие четких условий их применения затрудняет интерпретацию результатов расчетов геотермометров (García-Soto 2016).

Применение геотермометров основано на зависимости концентраций растворенных веществ или отношения концентраций от температуры, и на предположении о сохранении равновесия в системе вода–порода в геотермальном резервуаре до разгрузки вод на поверхности. Один из наиболее важных фактов, касающихся геотермометров, заключается в том, что эти уравнения отражают

последние температуры взаимодействия воды и породы, достигнутые в резервуаре, при этом глубина не определяется (Arnorsson, 2000).

Также вычисленную глубинную температуру называют «базовой» и относят к «базовой» глубине (неопределенной глубине формирования конкретных гидротерм, или их «базису циркуляции» (Лаврушин, 2008).

Na-K геотермометр, представленный разными авторами, основан на обмене ионов K^+ и Na^+ в минералах полевого шпата при контакте с нагретыми водами в пластовых условиях и отражает возможные максимальные температуры в глубоких геотермальных системах. Он содержит дополнительные данные о более глубоких условиях и тепловых характеристиках геотермальной жидкости. Na-K используется для оценки температуры воды выше 200 °C. (Arnorsson, 2000; Uzelli, 2017). Кроме того, Na-K геотермометр менее чувствителен к процессам разбавления из-за использования отношения элементов (Na и K), а не абсолютных концентраций.

Na-K-Ca геотермометр был разработан Fournier и Truesdell в 1973 г. для применения в водах с повышенным содержанием Ca^{2+} , который дает аномально высокую расчетную температуру Na-K геотермометра. Предполагается, что источником катионов выступают глины, слюды и полевые шпаты. Геотермометр полностью эмпирический и дает хорошие результаты, как для холодных, так и для невысокотермальных вод с температурой 100 °C (Arnorsson, 2000). Существующий минус такого геотермометра в том, что ионы кальция и магния участвуют в карбонатном равновесии, поэтому процессы выщелачивания или осаждения карбонатов могут влиять на результаты расчетов (Лаврушин, 2008).

Кремниевый геотермометр основан на экспериментально определенных изменениях растворимости различных видов кремнезема (кварца, аморфного кремнезема и халцедона) в резервуаре в зависимости от температуры и давления. Кварцевые геотермометры лучше всего подходят для воды в диапазоне температур ниже 150 °C. Недостаток данного геотермометра заключается в использовании абсолютных концентраций кремнезема в воде, поэтому разбавление термальных вод холодной водой с низким его содержанием приводит к занижению расчетной температуры пласта (Uzelli, 2017).

На правильность оценки глубинных температур геотермометрами могут влиять неоднородности литологического состава пород, смешение термальных вод

с холодными пресными грунтовыми водами, неравновесность подземных вод с водовмещающими породами, влияние углекислого газа – в этом случае оценки температуры оказываются сильно заниженными или завышенными (Baioumy,2015; Sharifi, 2016).

Следует также учитывать, что все геотермометры разрабатывались, исходя из предположения о существовании химического равновесия, установившегося в системе вода–порода на «базовом» уровне циркуляции вод. В связи с этим, точность оценок температур может зависеть от времени нахождения воды в пласте. По-видимому, это актуально для горных районов, где атмосферные осадки и поверхностные воды могут легко проникать на довольно большие глубины из-за сильной трещиноватости пород и высокой расчлененности рельефа и быстро выходить на поверхность (Лаврушин, 2008).

Используя результаты химического анализа вод, были рассчитаны глубинные температуры с помощью геохимических геотермометров. Для расчетов были использованы два Na-K геотермометра, кремниевый, Na-K-Ca геотермометры (Arnorsson, 2000).

Na-K геотермометр (Фурнье, 1979):

$$T = \frac{1217}{1{,}438 + log(\frac{Na}{K})} - 273{,}15, \qquad (6.1)$$

где Na, K в мг/л;

Кремниевый геотермометр (Фурнье и Поттер, 1982):

$$T = -42{,}2 + 0.28831S - 3.6686 \times 10^{-4} + 3{,}1665 \times 10^{-7}S^3 + 77{,}034logS, \qquad (6.2)$$

где S концентрация SiO_2 в мг/л;

Na-K-Ca геотермометр (Фурнье и Трусделлом, 1973):

$$T = \frac{1647}{(log(\frac{Na}{K}) + \beta log(\frac{Ca^{0,5}}{Na}) + 2{,}24)} - 273{,}15, \qquad (6.3)$$

где Na, K, Ca – концентрации ионов соответствующих элементов, в моль/л, β – константа, зависящая от стехиометрических коэффициентов реакции, равная 4/3 для T<100ºC и Log(√Ca/Na)>0, 1/3 для T>100 ºC и Log (√Ca /Na) <0 (Arnorsson, 2000);

Кроме того, в программном комплексе PhreeqC были рассчитаны индексы насыщения вод (SI) различными минералами при разных температурах. Физико-химическое моделирование выполнялось для условий нормального атмосферного давления, диапазон температур был выбран от температуры разгрузки вод до 200 ºС. Если значения индексов насыщения вод несколькими минералами находятся около нуля, т.е. в равновесном состояние при определенной температуре, эта температура соответствует наиболее вероятной глубинной температуре формирования состава вод (Gökgöz, 2016; Reed et. al., 1984). В связи с тем, что термальные жидкости обычно подвергаются смешиванию с другими водами, будет наблюдаться сдвиг в значениях индекса насыщения, при котором раствор находится в равновесии с минералами, т.е. SI будет от 0 до ±0,5 (Wishart, 2015; Reed et. al., 1984). Так как не известно какие минералы на самом деле существуют в данной гидрогеологической системе, то вычисления индексов насыщения вод выполняются для наиболее распространенных минералов, которые, как предполагается, существуют в гидрогеологической системе, и с которыми возможно установления равновесия вод.

Также оценка глубинных температур осуществлялась с помощью метода Reed и Spycher (Spycher, 2014; Reed et. al., 1984), заключающаяся в вычислении статистических параметров: медианы (Median), среднего (Mean), стандартного отклонения (SDEV) и квадратного корня из среднеквадратичной ошибки (RMSE) индексов насыщения вод выбранной группы потенциальных минералов резервуара в диапазоне температур от 10 до 200°C. Минимальные значения этих параметров затем используются для определения наиболее вероятной температуры пласта. Для оценки температуры по индексам насыщения минералов можно использовать конкретный набор минералов или все минералы доступные в термодинамических базах данных (Spycher, 2014). В работе были использованы индексы насыщения вод мусковитом, каолинитом, иллитом, кварцем, халцедоном, Ca-, Na-, K-, Mg-монтмориллонитами как наиболее распространенных минералов. Во избежание смещений, возникающих в результате использования индексов насыщения вод минералами с медленной кинетикой реакции, предпочтительным статистическим параметром выбирают медиану для оценки температуры пласта (Spycher, 2014; Bowen, 2005). Остальные статистические параметры используются для сравнения результатов и оценки качества кластеризации индексов насыщения.

По температуре формирования вод и геотермическому градиенту региона определялась глубина формирования вод по формуле:

$$h_{форм} = T/g, \qquad (6.4)$$

где T – температура, ºС; g– геотермический градиент, ºС/км (Бадминов, 2011).

Геотермический градиент равный:

$$g = \frac{q}{\lambda}, \qquad (6.5)$$

где q – плотность теплового потока (мВт/м^2) и λ – теплопроводность горных пород (Вт/(м·ºС)) (Дучков, 2010). В районе исследования в геологическом строении участвуют преимущественно граниты, теплопроводность которых составляет в среднем 2,5 Вт/(м·ºС).

6.1 Расчет температур циркуляции углекислых вод природного комплекса Чойган

Приближенная оценка температуры земной коры в Восточной Туве проводилась рядом авторов в работах (Дучков, 2010; Рычкова, 2009) посредством решения уравнения теплопроводности для разных моделей земной коры и использования измеренных значений теплового потока в качестве граничного условия. Расчеты авторов свидетельствуют, что в Восточной Туве при условии стационарного теплового режима температура прогрева литосферы на глубине 50 км может достигать 900–1100°С, а мощность термической литосферы составляет 50–70 км, для сравнения в западной части Тувы литосфера охлаждена, её мощность увеличивается до 150–180 км (Дучков, 2010; Рычкова, 2009). О поднятии разуплотненной кровли мантии в центрально–азиатской субпровинции (от Восточного Забайкалья до Восточной Монголии) до глубин менее 100 км, а отдельных ее выступов до глубин менее 50 км, и их приуроченность к проявлениям позднеканозойского вулканизма, отмечено также в работах (Зорин и др., 2006; Ярмолюк и др., 2001)

В данной работе была предпринята попытка рассчитать базовую (глубинную) температуру формирования химического состава углекислых вод с применением

нескольких методов для ее оценки. Результаты расчетов глубинных температур термальных и холодных углекислых вод Чойгана с помощью геохимических геотермометров представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Расчетные глубинные температуры подземных вод природного комплекса Чойган с помощью геохимических геотермометров, °С

Номер родника	Измеренная температура при разгрузки	Расчетная температура по геотермометрам		
		Кремниевый	Na–K–Ca	Na–K
Термальные углекислые воды				
1	23	103	117	233
6	30	103	114	250
7	24	96	115	252
8	25	101	100	230
9	27	97	112	257
10	30	107	118	231
11	32	100	119	249
12	39	102	116	241
13	37	103	118	245
15	25	94	99	231
16	27	93	108	230
17	22	74	84	235
19	31	98	91	243
31	27	95	104	228
Среднее	*29*	*98*	*108*	*240*
Холодные углекислые воды				
2	18	83	79	262
3	18	84	79	255
4	12	66	51	260
5	14	77	82	244
21а	13	61	42	250
23	16	68	62	236
24	16	67	62	258
26	20	84	84	233
27	21	79	82	221
28	13	69	58	242
30	11	63	48	210
Среднее	*16*	*73*	*66*	*243*

Для расчетов геотермометров использовались анализы химического состава. Результаты расчетов по геотермометрам различаются. Зачительно более высокие прогнозные температуры пласта получаются при использовании Na-K геотермометров (>200°С), вероятно это связано с вясокими концентрациями кальция

в воде, поэтому этот геотермометр ненадежен для гидрокарбонатных кальциевых вод Чойгана.

Температуры, расчитанные кремниевым геотермометром, составляют 74–107 °С для термальных углекислых вод и 61–84°С для углекислых вод. Причиной низкой оценки температуры в резервуаре кремниевым геотермометром могут выступать процессы охлаждения и смешивания термальных вод, обогащенных SiO_2 с холодными неглубокими грунтовыми водами с низким содержанием кремнезема (Wishart, 2015).

Расчетные температуры Na-K-Ca геотермометра отражают чуть более высокие глубинные температуры, чем по кремниевому геотермометру. Расситанные глубинные температуры термальных и холодных углекислых вод составляют 84–119°С и 42–84°С, соответственно. Однако Na-K-Ca геотермометр чувствителен к изменением парциального давления CO_2 в системе и заключающиеся в связывании ионов кальция и образовании кальцита. Кроме того, в данном геотермометре используются отношения концентраций щелочных элементов, при это концентрация кальция возводится в степнь 0,5, что также делает его чувствительным к поверхностному разбавлению (Лаврушин, 2012).

Сравнивая полученные оценки глубинных температур по разным геотермометрам, можно отметить близость расчетных температур Na-K-Ca и кремниевого геотермометров.

Использование геотермометров не всегда дает однозначные результаты, в связи с этим, кроме расчетов геотермометров, для оценки глубинной температуры формирования вод использовались и другие методы. Состояние равновесия между водой и минералами регулируется температурой, соответствующей наиболее вероятной температуре формирования состава вод. Для определения этой темпертатуры широко используются расчеты индексов насыщения вод минералами в диапазоне температур для оценки состояния равновесия вод (Alcicek et. al., 2016; Reed, et. al., 1984). В работе рассчитывались индексы насыщения вод мусковитом, каолинитом, альбитом, ангидритом, кварцем, халцедоном, магнезитом, кальцитом, доломитом и арагонитом (рисунок 6.1).

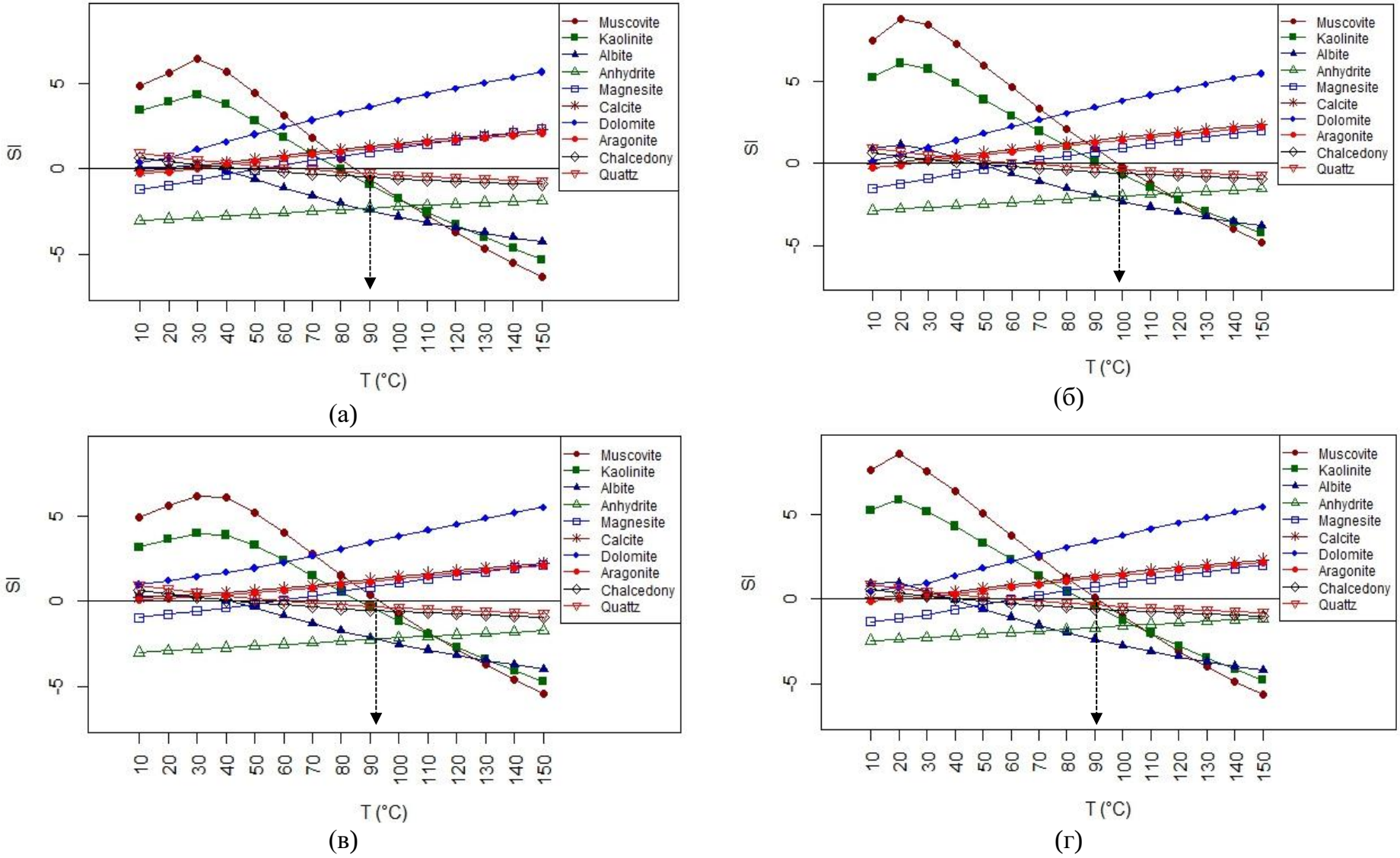


Рисунок 6.1 – Изменение индексов насыщения вод минералами в зависимости от температуры: а) родник № 6; б) родник № 8; в) родник № 12 и г) родник № 15

На рисунке 6.1 показаны графики значений индексов насыщения (SI) углекислых термальных вод указанными минералам в диапазоне температур. Пересечение нескольких линий индексов насыщения разными минералами на уровне близких к SI = 0, отражает наиболее вероятную температуру в пласта (Alcicek et. al., 2016). Это можно интерпритировать как температуру, при которой прекращается растворение основных минералов и переход химических элементов в раствор, в результате чего формируется химический состав вод, который мы затем фиксируем на выходе вод на земную поверхность.

Установлено, что относительно кальцита, доломита, арагонита, кварца и халцедона термальные углекислые воды пересыщены или находятся в равновесии при температуре 30–40°C, что соответствует температуре разгрузки вод, происходит выпадение этих минералов, о чем говорилось в предыдущей главе. Линии индексов насыщения углекислых вод мусковитом, каолинитом, магнезитом, халцедоном и кварцем сходятся вблизи SI = 0 при температуре около 90–100°C. Это температура, при которой максимальное количество минеральных фаз находится в равновесии с водой и поэтому интерпретируется как соответствующая температура формирования вод.

Для подтверждения результатов расчетов глубинных температур также использовался метод Reed и Spycher (Reed et. al., 1984) – статистического анализа индексов насыщения вторичными минералами в зависимости от температуры, изложенный в начале главы. В работе были использованы индексы насыщения вод мусковитом, каолинитом, иллитом, кварцем, халцедоном, Ca-, Na-, K-, Mg-монтмориллонитами при температурах от 0 до 200°C, и рассчитанны такие статистические параметры как медиана, среднее, стандартное отклонение, квадратный корень из среднеквадратичной ошибки.

На рисунке 6.2 представлены результаты оценки температуры по статистическим параметрам расчета индексов насыщения. Для Чойгана этот метод показал значения температуры формирования термальных углекислых вод в районе 80–90°C, а для холодных углекислых вод 55–80°C, что сопоставимы с результатами, полученными по кремниевому и Na-K-Ca геотермометрам, а также методом расчета индексов насыщения. Таким образом, установлено, что углекислые воды Чойгана,

разгружающиеся на абсолютных отметках 1550–1570 м, формируются в среднем при температурах от 73 до 98°С.

По рассчитанным глубинным температурам формирования холодных и термальных углекислых вод можно вычислить глубину их циркуляции в гидрогеологической системе.

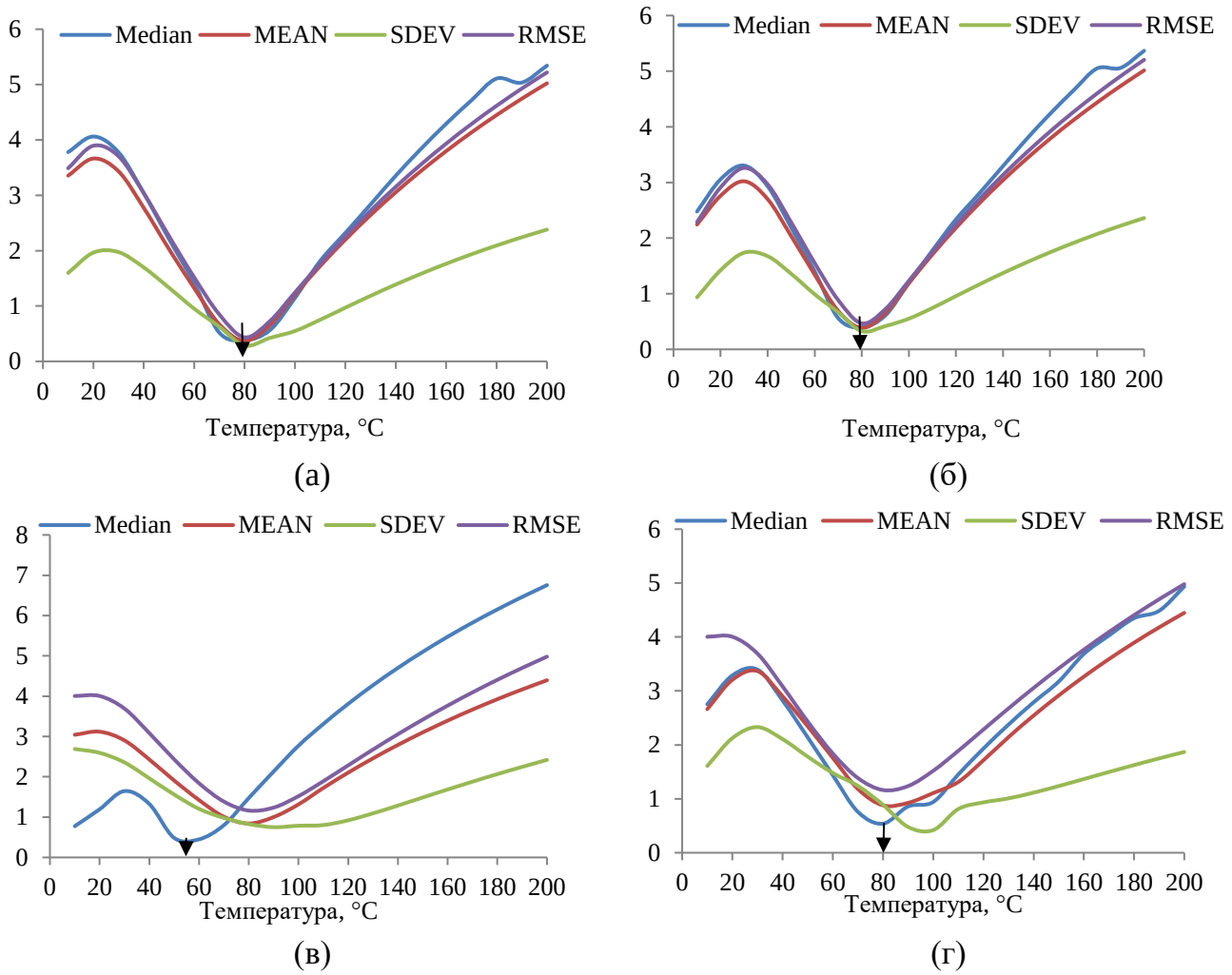


Рисунок 6.2 – Статистический анализ индексов насыщения: медиана (Median), среднее (Mean), стандартное отклонение (SDEV), квадратный корень из среднеквадратичной ошибки (RMSE) абсолютных значений log (Q/K) в зависимости от резервуарной температуры пласта. Термальные углекислые воды: а) родник 6, б) родник 12. Холодные углекислые воды: в) родник 2, г) родник 4.

Через величину плотности теплового потока, установленной в районе на Чойгане и составляющей 84 мВт/м^2 по данным (Дучков, 2010; Рычкова 2009), и средней теплопроводности гранитов 2,5 Вт/(м·ºС), распространенных в районе исследования, можно установить значение геотермического градиента, который

оценивается в 33,6 ºС/км. Таким образом, глубина циркуляции подземных вод Чойгана оценивается около 3 км.

6.2 Расчет температур циркуляции углекислых вод северных родников

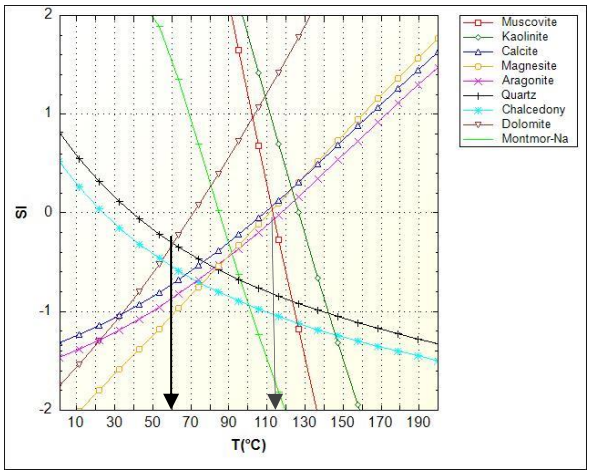
Несмотря на то, что холодные углекислые воды северных родников с температурой разгрузки < 15°С не являются термальными, на глубине воды нагреваются под воздействием теплового потока, следовательно, глубинные температуры должны быть намного выше. Оценка глубинных температур углекислых вод оценивалась с помощью геохимических геотермометров, результаты расчетов представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Расчетные глубинные температуры холодных углекислых вод северных родников, °С

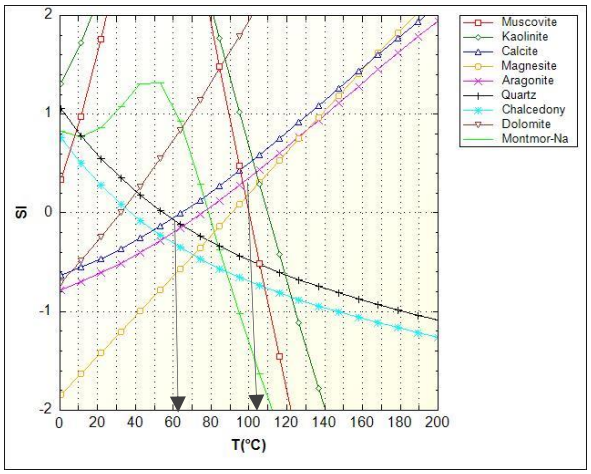
Название родника	Измеренная температура при разгрузки	Расчетная температура по геотермометрам		
		Кремниевый	Na–K–Ca	Na–K
Нижний Кадыр-Ос	14,4	64	86	116
Соруг 1	14,1	89	134	219
Исвен	5,9	89	133	199
Верхний Кадыр-Ос	11,8	92	52	62
Исвен основной	5,2	90	140	220
Даштыг-Хем	6,1	113	107	129
Соруг	5,7	101	123	189
Среднее	*9,0*	*91,1*	*110,7*	*162,0*

Значения глубинных температур, согласно различным геотермометрам, заметно отличаются друг от друга. Минимальные значения температуры формирования показал кремниевый геотермометр 64–113°С. Температуры по Na-K-Ca геотермометру оказались чуть выше и составляют 52–140°С. Самыми высокими оказались расчетные температуры по Na-K геотермометрам 62–220°С, некоторые значения температур оказались близки к расчетам других геотермометров, например, в родниках Нижний и Верхний Кадыр–Ос, Исвен. В целом, для холодных углекислых родников Даштыг-Хем, Соруг и Исвен наблюдаются самые высокие температуры формирования (более 100°С) по расчетам геотермометров. Возможно, это связано с их более близким расположением к интрузивным телам (Лаврушин, 2008).

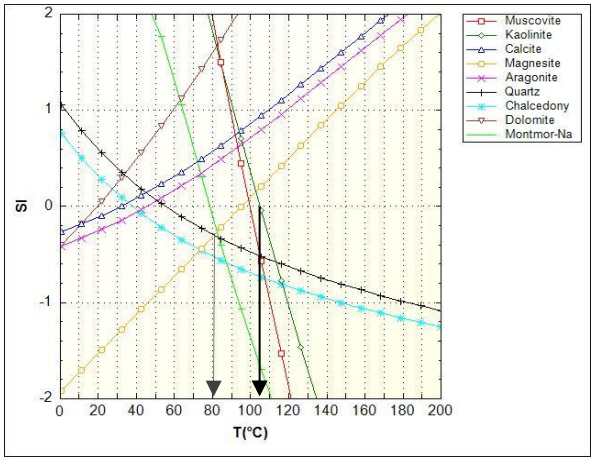
Для проверки результатов расчета геотермометров был использован метод определения глубинной температуры по расчетам индексов насыщения вод в диапазоне температур. На рисунке 6.3 показаны графики значений индексов насыщения (SI) углекислых холодных вод северных родников при температурах от 0 до 200°С.



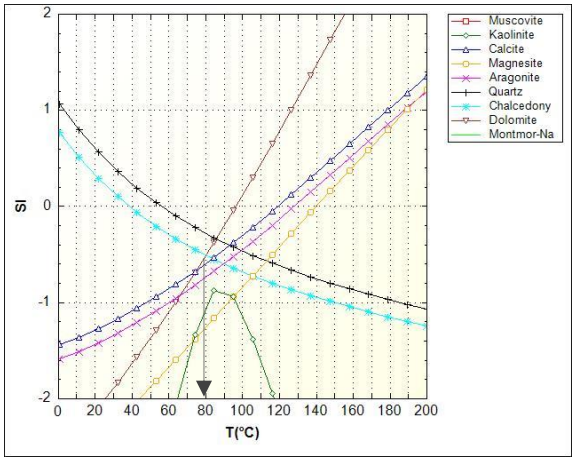
(а)



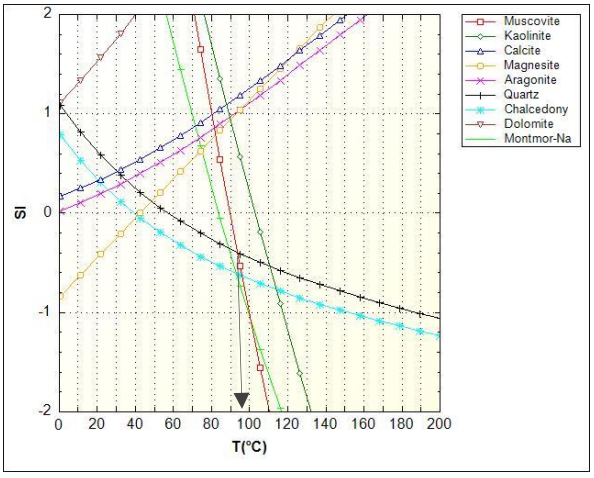
(б)



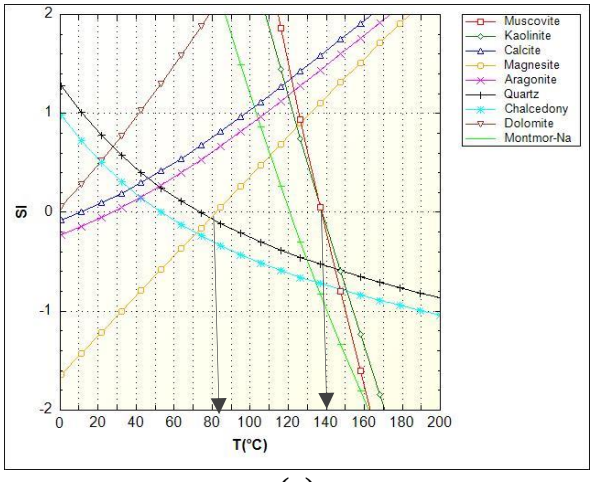
(в)



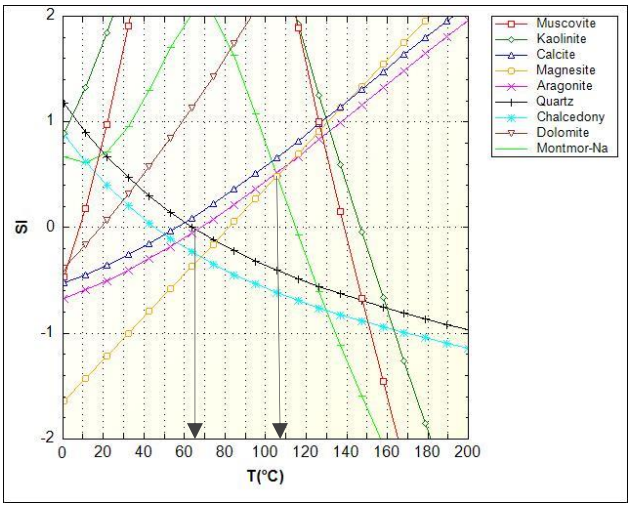
(г)



(д)



(е)



(ж)

Рисунок 6.3 – Изменение индексов насыщения вод минералами в зависимости от температуры: а) Нижний Кадыр–Ос; б) Соруг 1; в) Исвен; г) Верхний Кадыр–Ос; д) Исвен основной выход; е) Даштыг–Хем; ж) Соруг.

Для родника Нижний Кадыр–Ос пересечение линий индексов насыщения вод при SI = 0 доломитом и кварцем в районе 60°С и мусковитом, арагонитом и кальцитом при 115°С, отражает глубинные температуры формирования и соответствует температурам, полученным по кремниевому и Na-K геотермометрам. В роднике Соруг 1 установлена глубинная температура ниже, чем по результатам геотермометров, в районе 60°С по пересечениям линий индексов насыщения вод кальцитом, кварцем, арагонитом и и 100°С – магнезитом, мусковитом, арагонитом, кальцитом. Пересечение значений индексов насыщения вод Na-монтмориллонитом, магнезитом и кварцем в роднике Исвен наблюдается при температуре 80°С, что близко к результату расчета температуры по кремниевому геотермометру. Глубинные температуры в районе 80°С и 100°С оцениваются в родниках Верхний Кадыр–Ос и Исвен (основной выход) и устанавливаются по слегка недонасыщенной воде доломитом, халцедоном, кальцитом (родник Верхний Кадыр–Ос) и кварцем, мусковитом, халцедоном, Na-монтмориллонитом (родник Исвен основной выход). Родник Даштыг–Хем по данным расчетов геотерометров имеет базовую температуру 107–129°С. Насыщение вод магнезитом, кварцем, мусковитом, каолинитом установили глубинную температуру в районе 80 и 140°С, при которых происходит равновесие вод с перечисленными минералами. Состав воды родника

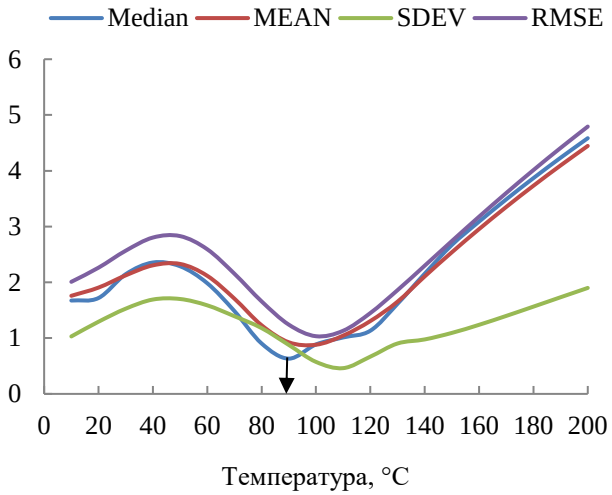
Соруг формируются при температуре 65°С в результате равновесия вод с кальцитом, арагонитом, каолинитом, кварцем и при 110°С при насыщении вод Na-монтмориллонитом, арагонитом, магнезитом.

Согласно рассматриваемому методы, для холодных углекислых вод северных родников наблюдались разные значения температуры, при которых происходит равновесие вод сразу с несколькими минералами, что затрудняет оценку глубинной температуры формирования. Возможно, для повышения точности определения температуры данным методом необходимо для каждого родника отдельно подбирать и использовать минералы, с которыми будет устанавливаться равновесие вод. Результаты расчетов геотермометров также дают различные оценки температуры.

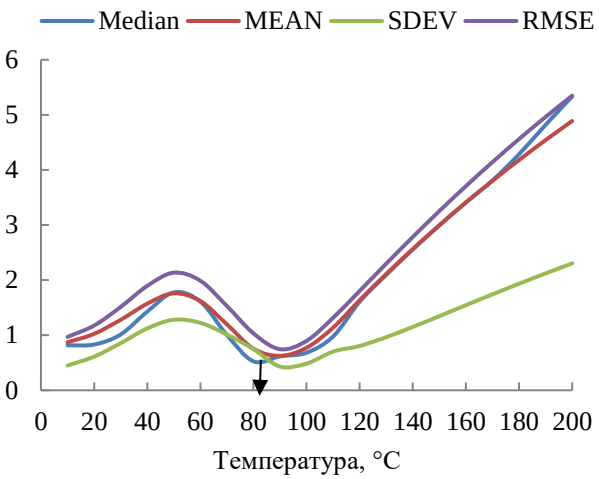
Для подтверждения или опровержения результатов оценки глубинной температуры формирования холодных углекислых вод расчеты температур выполнены способом статистического анализа индексов насыщения вод группой минералов (мусковитом, каолинитом, иллитом, кварцем, халцедоном, Ca-, Na-, K-, Mg-монтмориллонитами) (рисунок 6.4).

Глубинная температура для родника Нижний Кадыр-Ос, установленная этим методом, согласуется с результатами Na-K-Ca геотермометра и составляет около 90°С. В роднике Соруг 1 и Исвен температура формирования оценивается в районе 80°С, а в роднике Верхний Кадыр-Ос и Исвен основной – 90°С, что практически совпадает с расчетами температур по кремниевому геотермометру.

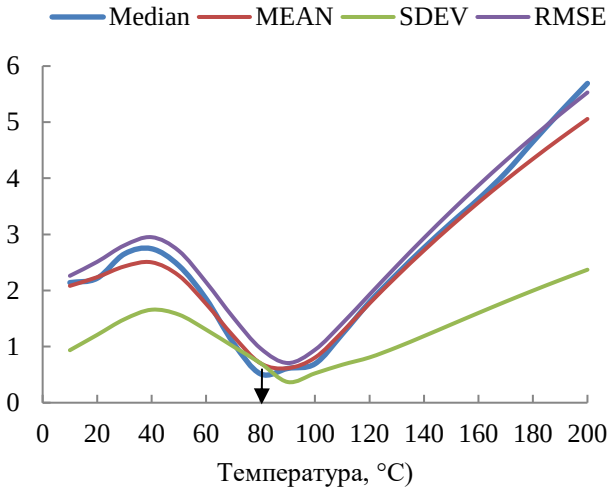
Чуть выше температура формирования вод наблюдается для родника Соруг и составляет 120°С, что совпадает с оценкой Na-K-Ca геотермометра. Минимальное значение медианы индексов насыщения установилось при температуре 130°С для родника Даштыг-Хем, отражающее глубинную температуру формирования вод, которая подтверждается расчетом температуры по Na-K геотермометру.


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C

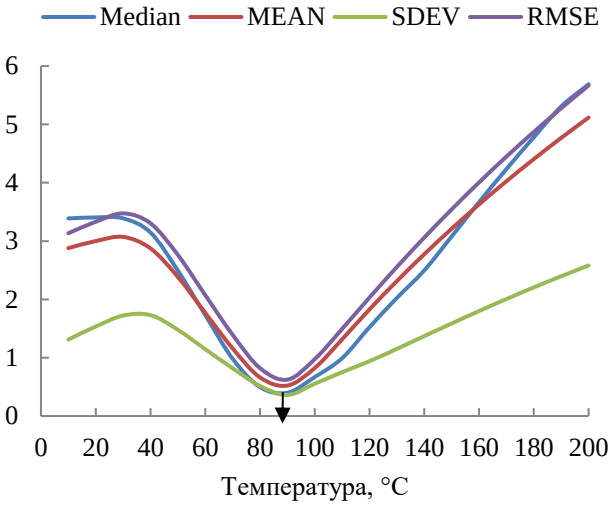
(а)


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C

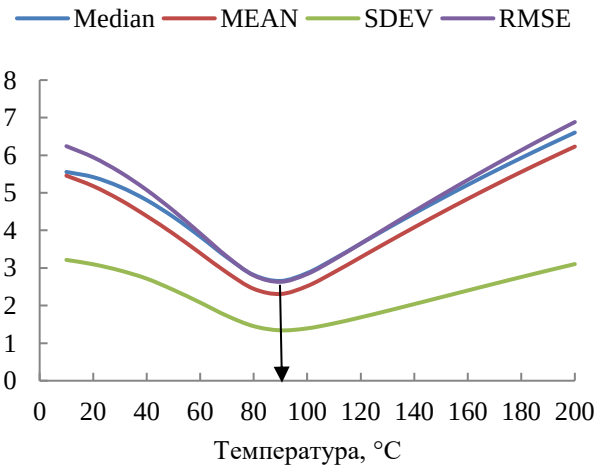
(б)


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C)

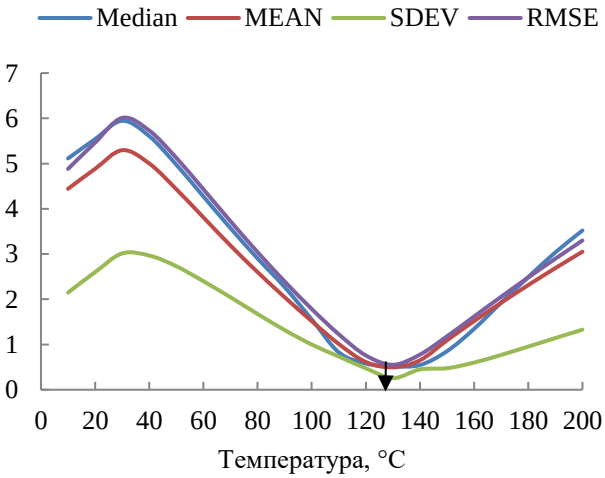
(в)


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C

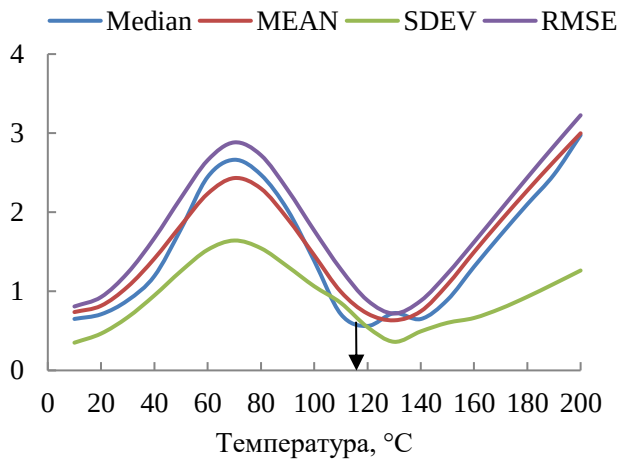
(г)


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C

(д)


Median
MEAN
SDEV
RMSE
0
1
2
3
4
5
6
7
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Температура, °C

(е)



(ж)

Рисунок 6.4 – Статистический анализ индексов насыщения: медиана (Median), среднее (Mean), стандартное отклонение (SDEV), квадратный корень из среднеквадратичной ошибки (RMSE) абсолютных значений log (Q/K) в зависимости от резервуарной температуры пласта для родников: а) Нижний Кадыр–Ос; б) Соруг 1; в) Исвен; г) Верхний Кадыр–Ос; д) Исвен основной выход; е) Даштыг–Хем; ж) Соруг.

В целом, расчитанные глубинные температуры для холодных углекислых вод оказались намного выше, чем температуры вод при разгрузки. Это можно объяснить проникновением вод на глубину и их нагревом высоким тепловым потоком, установленном на северо–востоке Тувы (Дучков, 2010), до температур, установленным для термальных вод – 70–100°C и даже выше. Однако подъем к поверхности этих нагретых вод, по-видимому, происходит медленно и сопровождается их охлаждением, отдавая аккумилированное тепло вмещающим породам, и температура вод на выходе понижается до 2–11°C.

Используя результаты оценки глубинных температур формирования углекислых холодных вод, можно вычислить глубину их циркуляции в гидрогеологической системе. Через величину плотности теплового потока, установленной в районе исследования Ак–Суг–Арыскан и составляющей 80 мВт/м^2 по данным (Соколова, 2008), и средней теплопроводности гранитов 2,5 Вт/(м·ºС), геотермический градиент составляет 32 ºС/км. Таким образом, глубина циркуляции вод для родников Нижний Кадыр-Ос, Исвен, Соруг 1, Верхний, Кадыр-Ос и Исвен составляет около 3 км, а глубина циркуляции родников Соруг и Даштыг-Хем чуть выше и оценивается около 4 км.

ГЛАВА 7. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛЫХ ВОД

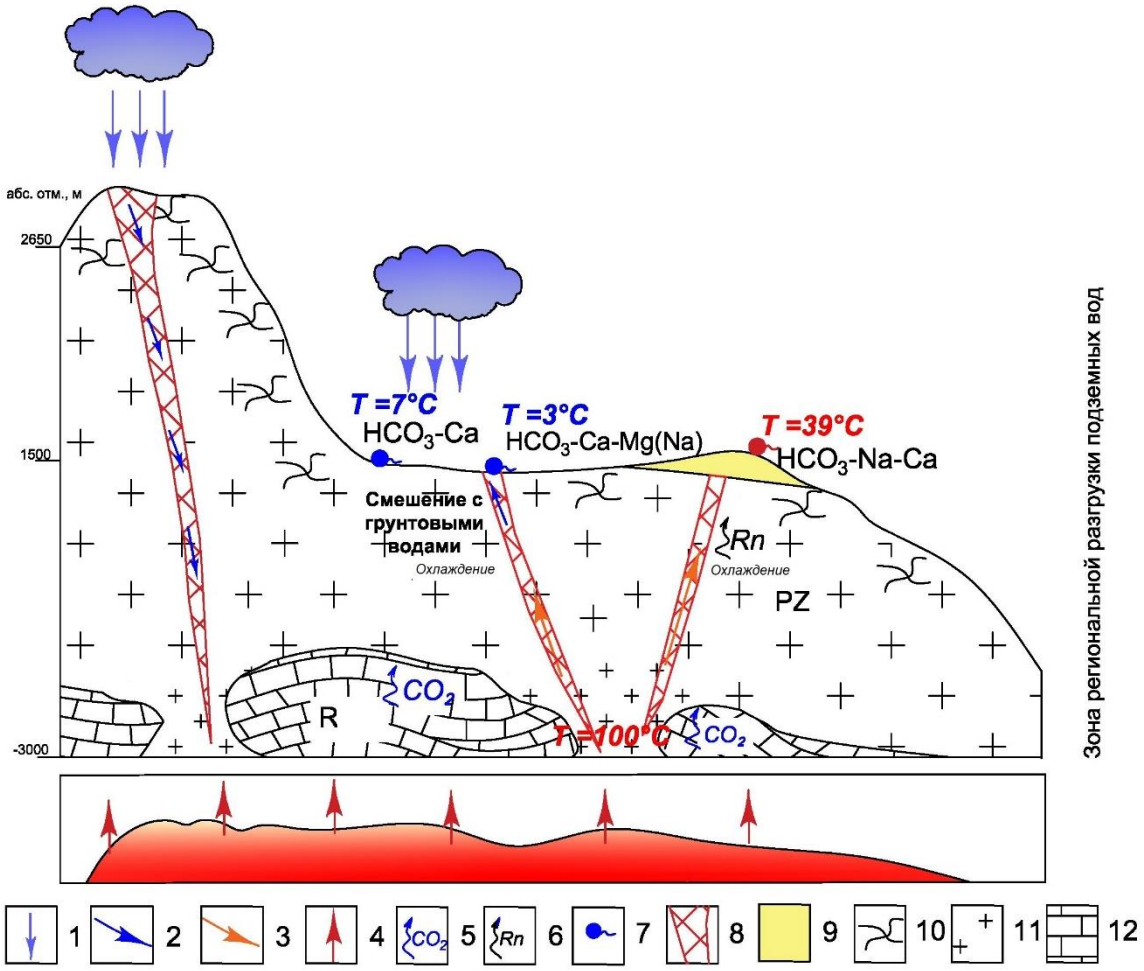
Формирование химического состава подземных вод является весьма сложным процессом, который определяется сочетанием факторов, создающих определенную геохимическую обстановку вод. Химический состав подземных вод формируется при участии водной и газовой фазы, в результате процессов взаимодействия вод с водовмещающими породами. Состав углекислых вод определяется рядом факторов, среди которых важными являются интенсивность водообмена, тип и состав водоносных пород, влияние углекислоты.

На основании полученных данных о химическом, газовом и изотопном составе подземных вод, состояния термодинамического равновесия подземных вод с минералами горных пород и результатов геотермометрии, была построена схема формирования химического состава углекислых вод северо-востока Тувы (рисунок 7.1).

Атмосферные осадки гидрокарбонатно–хлоридного кальциевого состава [Гидрогеология СССР, 1972], имеющие температуру в летний сезон около 13 ºС проникают в гидрогеологическую систему в зоне питания на абсолютной высоте примерно 1600–3000 м. Вода проникает в гидрогеологическую систему по многочисленным трещинам и разломам, взаимодействует с первичными алюмосиликатными минералами, к которым они неравновесны, растворяя их. Система замкнутых, гидравлически связанных и хорошо проработанных трещин и жил тектонического происхождения способствует быстрому проникновению вод на глубину, при этом на рассматриваемой территории формируются как термальные, так и холодные углекислые воды.

Обогащаясь химическими элементами, вода приходит в состояние насыщения вторичными минералами, такими как кальцит, кварц, каолинит и монтмориллонит. При этом с ростом глубины увеличиваются значения общей минерализации, изменяется состав вод с гидрокарбонатно–хлоридного кальциевого на гидрокарбонатный кальциево-магниевый/натриевый в холодных углекислых водах, и гидрокарбонатный натриево-кальциевый в термальных углекислых водах, вода обогащается микроэлементами, в том числе редкоземельными и радиоактивными,

под действием геотермического градиента повышается температура. В процессе погружения по системам глубоких трещин и жил газовый состав вод теряет растворённый кислород, а азот, как нерастворимый в воде газ, остается, происходит увеличение содержания CO_2 за счет его поступления из глубин.



1 – атмосферные осадки; 2 –движение холодных подземных вод; 3 – движение термальных подземных вод; 4 – тепловой поток; 5 – поступление CO_2; 6 – поступление Rn; 7 – родник; 8 – разлом; 9 – травертины; 10 – экзогенная трещиноватость; 11 – палеозойские отложения бреньского и таннуольского комплексов, представленные гранитами, плагиогранитами, диоритами; 12 – протерозойские отложения билинской свиты, представленные кристаллическими сланцами, мраморами, доломитами.

Рисунок 7.1 – Схема формирования химического состава углекислых вод северо-востока Тувы

Ведущим геохимическим фактором в формировании состава вод является углекислота, которая образуется на глубине, в результате термометаморфизма карбонатов (мраморов, известняков), широко распространенных на исследуемой территории. Поступление в воду значительных количеств CO_2 вызывает рост минерализации воды за счет образования иона HCO_3 по реакции:

$$OH^- + CO_2 = HCO_3^- \qquad (1)$$

В результате этой реакции нейтрализуется щелочность раствора и величина pH поддерживается на уровне 5,8–6,3. Это способствует активизации процессов взаимодействия вод с горными породами, переводя в воду большое количество макро- и микрокомпонентов (кальций, кремний, железо и др.).

На определенных участках создаются благоприятные условия для формирования термальных углекислых вод с температурой разгрузки до 39ºС. Вода проникает по глубоким разломам, достигает глубин порядка 3 км и нагревается до температуры 100 ºС, затем, при движении вод по широким разломам в область низких давлений, вода немного остывает и разгружается на земной поверхности на высоте 1560 м. За счет увеличения времени взаимодействия, система вода-порода развивается до более высоких стадий, состав вод становится гидрокарбонатный натриево-кальциевый.

Холодные углекислые родники, имеющих температуры разгрузки 2–11 °С и разгружающиеся на абсолютных отметках 1600–1800 м, имеют близкие к термальным углекислым водам глубинные температуры – в среднем около 90 °С. Образование этих вод можно объяснить их нагревом высоким тепловым потоком при погружении вод на глубину, а затем их остыванием при медленном и продолжительном их движении по разломам к зоне разгрузки, отдавая аккумилированное тепло вмещающим породам, температура вод на выходе понижается до 2–11°С. Воды имеют боле низкую минерализацию и гидрокарбонатный кальциево-магниевый/натриевый состав.

Поскольку концентрация углекислоты, как в термальных, так и в холодных водах, превышает ее растворимость, то углекислый газ выделяется в свободную газовую фазу и вместе с водой стремиться на дневную поверхность в область более низких давлений. Вокруг выходов термальных родников происходит отложение

травертин в результате дегазации углекислого газа, вызванного контактом родниковой воды с атмосферой:

$$Ca^{2+}_{(р)} + 2HCO^{3-}_{(р)} \leftrightarrow 3CaCO_{3(т)}\downarrow + CO_{2(г)} + H_2O \qquad (2)$$

В растворенном газовом составе вод увеличиваются концентрации атмогенного азота и кислорода за счет их захвата из потока инфильтрационных вод. Присутствие кислорода в газах родников горных районов является характерной чертой инфильтрационного режима питания минеральных вод атмосферными осадками.

Подземные воды обогащаются не только углекислотой, но и, как на Чойгане, – радоном. Проявление радоновых вод связано с радиоактивным распадом и эманированием гранитов, обогащенных радиоактивными элементами, которые располагаются вблизи источников, кроме того быстрые восходящие потоки CO_2 могут служить поставщиком радона. Поскольку период полураспада радона составляет 3,823 суток, миграция его на расстояния более первых десятков метров от источника эманации невозможна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На северо-востоке Тувы в зонах проявления глубинных разломов и развития трещиноватости формируются разнообразные по составу и температуре углекислые воды. Установлено, что в районе исследования развиты слабосолоноватые холодные углекислые воды с минерализацией от 680 до 1540 мг/л, с содержанием CO_2 от 600 до 1780 мг/л, по химическому составу преимущественно гидрокарбонатные кальциево-магниевые/натриевые, имеющие слабокислую среду. Воды родников Даштыг-Хем и Верхний Кадыр-Ос являются наиболее минерализованными (минерализация 2343 и 2753 мг/л соответственно) с высокими концентрациями углекислоты (1373 и 1584 мг/л), гидрокарбонатными кальциево-натриевыми и кальциево-магниевые соответственно, но в первом отмечается более высокое содержание Na (более 290 мг/л) и SiO_2 (62 мг/л), а в последнем самые высокие концентрации HCO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ по сравнению с другими изучаемыми углекислыми водами.

Термальные углекислые воды проявляются только на востоке Тувы имеют температуру до 39 ºС и отличаются гидрокарбонатным натриево-кальциевым составом, с преобладанием Na в катионном составе, с минерализаций в среднем 2207 мг/л и концентрацией углекислоты 730 мг/л, характеризующиеся преимущественно восстановительной обстановкой (Eh от +183 до -170 мВ).

Агрессивное воздействии углекислоты, кислая среда, а также повышенная температура способствуют более активному выщелачиванию элементов из вмещающих пород и их накоплению в растворе. Полученные новые данные по концентрациям микрокомпонентов для исследуемых вод установили высокие содержания микроэлементов (Si, Sr, Li, U, Th, Rb, Cs, B, As, Ge и др.), в зоне рудной минерализации отмечаются накопления редкоземельных элементов в высоких количествах.

Состав растворенных в воде газов представлен преимущественно углекислым газом, в меньшей степени азотом и кислородом. Углекислые воды Чойгана как холодные, так и термальные обогащены радоном, чему способствует эманирование гранитов, воды относятся к слаборадоновым.

Проявления углекислых минеральных вод на северо-востоке Тувы приурочено к зонам кайнозойской тектоно-магматической активизации и к зоне глубинного Азасско-Жомболойского разлома, подводящего углекислый газ. По происхождению воды являются метеорными, положение области питания подземных вод оценивается на высоте порядка 1600–3000 м. По изотопному анализу $\delta^{13}C$ в термальных водах установлен источник CO_2, связанный с контактовым метаморфизмом карбонатных пород при высоких температурах, при этом в других источниках возможно подмешивание мантийного CO_2.

Все рассматриваемые углекислые воды северо-востока Тувы пересыщены по отношению к алюмосиликатным минералам (каолиниту, мусковиту, монтмориллонитам), кварцу, в термальных водах и некоторых холодных этап первичного накопления кальция проходит и достигается равновесие с карбонатными минералами (кальцитом, доломитом, стронцианитом). В то же время воды неравновесны анальцимом, анортитом, альбитом, гипсом и ангидритом.

Согласно прогнозным расчетам глубинных температур все углекислые воды формируются под воздействием высокого теплового потока при температурах 70–130ºС на глубине порядка 3–4 км, при этом температура разгрузки зависит от положения области разгрузки вод, наличия выводящих широких разломов, обуславливающих время и длину пути миграции этих вод на земную поверхность, приводящей к остыванию воды.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

При изучении поставленной проблемы исследования автор в своей работе использовал общепринятые и широко используемые в геологии и гидрогеологи термины и определения для более полного понимания, приведенные ниже. Основные термины взяты из учебной литературы, методических пособий и с учетом действующих в России нормативно-правовых документов.

Подземные воды – воды, находящиеся в толще горных пород верхней части земной коры в жидком, твердом и газообразном состоянии (Большая энциклопедия…, 1991).

Основными элементами водоносного горизонта являются область питания, область распространения и область разгрузки.

О*бласть питания:* это зона, в пределах которой атмосферные осадки могут проникать в гидравлическую систему. Преобладающими направлениями движения подземных вод в этой части водоносного горизонта могут быть нисходящее вертикальное и частично горизонтальное.

Область распространения (напора) подземных вод: промежуточная зона между областями питания и разгрузки, которая является основной по площади развития.

Область разгрузки: зона, в пределах которой подземные воды выходят на поверхность земли или переливаются в другой водоносный горизонт (скрытая разгрузка). Направления движения подземных вод могут быть вертикальными восходящими или нисходящими. В местах выхода подземных вод на поверхность образуются *источники или родники*, представляющие собой по существу своеобразные природные сооружения, из которых непрерывно ведется откачка воды и около которых всегда наблюдается депрессия в водоносном горизонте (Шварцев, 2012).

К *минеральным водам* относятся природные воды, оказывающие на организм человека лечебное действие, обусловленное либо повышенным содержанием полезных компонентов их ионного или газового состава, либо общим ионно-солевым составом (Овчинников, 1963).

Согласно Национальному стандарту Российской Федерации (ГОСТ Р 54316-2011), *минеральные природные питьевые воды*: подземные воды, добытые из водоносных горизонтов или водоносных комплексов, защищенных от антропогенного воздействия, сохраняющие естественный химический состав и относящиеся к пищевым продуктам, а при наличии повышенного содержания отдельных биологически активных компонентов (бора, брома, мышьяка, железа суммарного, йода, кремния, органических веществ, свободной двуокиси углерода) или повышенной минерализации оказывающие лечебно-профилактическое действие. В соответствии с этим нормативом, к *углекислым подземным водам* относят воды, содержащие свободной двуокиси углерода не менее 500 мг/л (ГОСТ Р 54316-2011).

Радоновые воды: это минеральные воды, содержащие короткоживущие радиоактивные вещества – радон и продукты его распада. К радоновым водам отнесены те, в которых содержание радона не менее 5 нкюри/л или 185 Бк/л (Крайнов, 2012).

В работе используется понятие *термальные воды*, под которыми автор понимает подземные воды, имеющие температуру выше 20 °С. Термальные воды распространены в областях активного современного или недавнего вулканизма, новейших тектонических движений, рифтовых зон (Шварцев, 2012).

Геотермический градиент показывает насколько произошло увеличение температуры при погружении на единицу глубины (Дворов, 1976). Изменения геотремического градиента на разных территориях могут быть связаны как с интенсивностью местного теплового потока (вулканическая зона), так и с различиями пород по теплопроводности.

Под *тепловым потоком* понимается количество теплоты, передаваемое через изометрическую поверхность в единицу времени (Большая энциклопедия…, 1991). Тепловой поток несет важную информацию о глубинных температурах, термодинамических условиях в литосфере, которые в значительной степени определяют ее напряженно-деформированное состояние и интенсивность тектонических и сейсмических процессов (Лебедев, 2016).

Гидрохимические/геохимические геотермометры – это полученные Fournier, Truesdell, 1973; Fournier, Potter, 1979 и др. эмпирические и расчетные соотношения

в разбуренных гидротермальных системах, связывающие пластовую температуру и концентрацию или отношения концентраций некоторых растворенных компонентов — Si, Na/Li, Mg/Li, Na/K, Na-K-Ca. Также вычисленную температуру называют «базовой» и относят к «базовой» глубине (неопределенной глубине формирования конкретных гидротерм, или их «базису циркуляции» (Лаврушин, 2008). С помощью геотермометров вычисляют температуру на «базовой» глубине (неопределенной глубине формирования конкретных гидротерм, или их «базису циркуляции») и называют их «базовой» температурой (Лаврушин, 2008).

Термин «*глубинные разломы*» был предложен А. В. Пейве в 1945 г. для региональных разрывных структур: земной коры, обладающих большой протяженностью, значительной глубиной заложения и длительностью развития. В качестве примеров им были приведены крупные разломы Урала, Центрального Казахстана и Тянь-Шаня (Михайлов, 1984).

В учебном пособии Корсаков А.К. под *глубинным разломом* понимает разломы, пересекающие земную кору и проникающие в мантию. Глубинные разломы обладают планетарной протяженностью, значительной глубиной заложения и длительностью развития. Поскольку глубинные разломы являются ослабленными зонами, проникающими в мантию, то по ним могут подниматься магмы ультраосновного и основного составов, образующие интрузивные тела базит–гипербазитового состава. В настоящее время глубинность подтверждена геофизическими исследованиями, установившими смещение многими глубинными разломами поверхности Мохоровичича. Кроме того, большие вертикальные и горизонтальные амплитуды перемещения блоков по глубинным разломам разграничивают блоки земной коры с разной историей развития и геологическим строением, что находит свое выражение прежде всего в составе осадочных и магматических формаций (Корсаков, 2009). Зоны глубинных разломов характеризуются повышенным тепловым потоком, с которым связано проявление магматизма. По степени проникновения разломов различают коровые, мантийные и сверхглубинные разломы.

Изотопы: разновидности атомов какого-либо химического элемента, которые имеют одинаковый атомный (порядковый) номер, но при этом разные массовые числа.

Фракционирование или разделение изотопов в природе: смещение изотопного состава элемента в следствие протекания различных физико-химических процессов, и обусловлено их разной массой, определяющие разные скорости диффузии, испарения и т. д. Соединения, в составе которых участвует один и тот же элемент, могут обмениваться изотопами этого элемента. В результате в одних соединениях избирательно накапливаются легкие изотопы, а в других — тяжелые (Геологический словарь…, 1978).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Опубликованная литература

1. Аракчаа, К.Д. Химический состав подземных углекислых водприродного аржаанного комплекса «Чойганские минеральные воды» (Тува) / К.Д. Аракчаа, Ю.Г. Копылова, Н.В. Гусева, М.Г. Камбалина, А.А. Хващевская, А.С. Янкович // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных: материалы I Международной научно-практической конференции, Кызыл, 17-20 Июня 2013. - Кызыл: Аныяк, 2013 – С. 145-153

2. Бадминов, П.С. Окинская гидротермальная система (Восточный Саян)/ П.С. Бадминов, А.В. Иванов, Б.И. Писарский, А.И. Оргильянов // Вулканология и сейсмология. – 2013. – № 4. – С. 27–39Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука. 1976. 267 с.

3. Бадминов, П.С. Оценка глубинных температур термальных источников Хангая и Восточного Саяна с помощью гидрохимических геотермометров / П.С. Бадминов, Д. Ганчимэг, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, Д. Оюунцэцэг // Вестник БГУ. Химия, физика. 2011. Вып. 3. - С. 90 – 94.

4. Борисенко, И. М. Минеральные воды Бурятской АССР / И.М. Борисенко, Л.В. Замана // Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.

5. Брагин, И.В. Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит / И.В. Брагин, Г.А. Челноков, Н.А. Харитонова // Материалы Третьей Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 20-23 сентября 2016 г. Владивосток: Дальнаука, 2016. – С. 16-18.

6. Брагин, И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ–Алиня. Газовый аспект / И.В. Брагин, Г.А. Челноков // Вестник ДВО РАН. – 2009. – №4. – С. 147–151.

7. Вартанян, Г.С. Месторождения углекислых вод горно-складчатых регионов / Г.С. Вартанян. М.: Недра. – 1977. – 288 с.

8. Вах, Е.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки / Е.А. Вах, Н.А. Харитонова // Инженерная геология. – 2010. – № 4. – С. 60–67.

9. Галимов, Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода / Э.М. Галимов. М.: Недра. – 1968 – 226 с.

10. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 1: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие и моделирование/ В.А. Алексеев [и др.]; отв. реактор тома С.Л. Шварцев; ОИГГМ СО РАН [и др.]. – Издательство СО РАН. – 2005. – 244 с.

11. Геологический словарь: в 2-х томах/ Х. А. Арсланова, М. Н. Голубчина, А. Д. Искандерова и др. М.: Недра. – 1978.

12. Геология СССР. Том XXIX. Тувинская АССР. Часть. 1. Геологическое описание. Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр. – 1966. – 460 с.

13. Гидрогеология СССР. Том 18. Красноярский край и Тувинская АССР. Т.18. – 1972. – 480 с.

14. Гусева, Н.В. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 1. – С. 141–146.

15. Дубинин, А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А.В. Дубанин. М: Недра. – 2004. – 430 с.

16. Дучков, А.Д. Оценки теплового потока Тувы по данным об изотопах гелия в термоминеральных источниках / А.Д. Дучков, К.М. Рычкова, В.И. Лебедев, И.Л. Каменский, Л.С. Соколова // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 2. – С. 264–276.

17. Замана, Л.В. Дейтерий и кислород-18 воды азотных терм Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) / Л.В. Замана // Вестник Бурятского государственного университета – 2011. – № 3. – С. 87–90.

18. Замана, Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с позиции взаимодействия в системе вода-порода / Л.В. Замана // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 442. – № 1. – С. 102–106.

19. Замана, Л.В. Углекислые воды Даурской гидроминеральной области (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры, 2018. – Т. 95. – № 4. – С. 69–74.

20. Замана, Л.В. Геохимические особенности углекислых вод Восточного Забайкалья/ Л.В. Замана // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии. Материалы Всероссийской конференции с международным участием с элементами научной школы, Томск, 23-27 Ноября 2015. – Томск: ТПУ, 2015 – С. 160–164.

21. Замана, Л.В., Новые проявления углекислых вод в юго-восточном Забайкалье / Л.В. Замана, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова // Успехи современного естествознания, 2017. – № 4. – С. 78–83.

22. Зорин Ю.А. О природе кайнозойских верхнемантийных плюмов в Восточной Сибири (Россия) и Центральной Монголии / Ю.А. Зорин, Е.Х. Турутанов, В.М. Кожевников // Геология и геофизика. – 2006. –Т. 47. – № 10. – С. 1060–1074.

23. Зуев, В.А. Портативный полевой шприц-дегазатор / В.А. Зуев // Многоцелевые гидрогеохимические исследования в связи с поисками полезных ископаемых и охраной подземных вод. –Томск: Томский политехнический университет. –1993. – С.185–186.

24. Иванов, В.В. Классификация минеральных вод / В.В. Иванов, Г.А. Невраев. М.: Недра, – 1964. – 167 с.

25. Камбалина, М.Г. Распространенность кремния и методы его определения в термальных родниках Чойган, Тува / М.Г. Камбалина, Н.В. Гусева, Ю. Г. Копылова, А.А. Хващевская // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, посвященного 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева Н.Н., г. Томск, 24-27 Сентября 2013. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – С. 491-495.

26. Копылова, Ю.Г. Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (северо-восток Тувы) / Ю.Г. Копылова, Н.В. Гусева, К.Д. Аракчаа, А.А. Хващевская // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, №. 11. – С. 1635-1648

27. Копылова, Ю.Г. Новые сведения о составе радоновых и углекислых вод родников республики Тува / Ю.Г. Копылова, А.В. Пашагин, Н.В. Гусева, А.А. Хващевская // Подземные воды востока России: Материалы XIX Всерос. совещ. по подземным водам Востока России (22–25.06.2009). Тюмень: Тюменск. дом печати, 2009. - С.248–250.

28. Копылова, Ю.Г. Особенности состава углекислых минеральных вод природного комплекса Чойган / Ю.Г. Копылова, К.Д. Аракчаа, Н.В. Гусева, К.М. Рычкова, А.А. Хващевская, А.В. Шестакова, А.А. Оргильянов, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов, М.А. Данилова // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных: материалы II Международной научно-практической конференции, Кызыл, 1-4 Июля 2015. - Абакан: Кооператив «Журналист», 2015. – Т. 2-1. – С. 81-88.

29. Копылова, Ю.Г. Оценка пластовых температур термальных вод природного комплекса Чойган (Восточная Тува) / Ю.Г. Копылова, А.А. Хващевская, Н.В. Гусева, Е.А. Солдатова, А.В. Шестакова, Е.Ю. Каричева, И.С. Щёголева // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных: материалы III Международной научно-практической конференции, Кызыл, 28 Июня-1 Июля 2017. – Абакан: Кооператив «Журналист», 2017. – С. 163-166.

30. Копылова, Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г., Шварцев С.Л. Химический состав и генезис углекислых минеральных вод месторождения Терсинское (Кузбасс) / Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокурова, О.Г. Токаренко, С.Л. Шварцев // ДАН, 2011, т. 436, № 6, с. 804—808.

31. Корсаков, А.К. Структурная геология / А.К. Корсаков. Учебник. – М.: КДУ. – 2009. – 328 с.

32. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М.: ЦентрЛитНефтеГаз. – 2012. – 672 с.

33. Крайнов, С.Р. О геохимических особенностях и условиях формирования углекислых вод Кавказа, обогащенных литием, рубидием, цезием /

С.Р. Крайнов, Я.Г. Петрова, И.В. Батуринская // Геохимия. –1973. – № 3. – С. 315-326.

34. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных, В.Г. Прохоров. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Недра», 1977. – 178 с.

35. Кужугет, К.С. Глубинные температуры, кайнозойский вулканизм и сейсмичность Восточной Тувы / К.С. Кужугет, С–С.С. Монгуш, К.М. Рычкова // Молодёжный научый вестник. – 2016. - № 9. – С. 100–105.

36. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. Тр. ГИН РАН. Вып. 599. – М: ГЕОС. – 2012. – 348 с.

37. Лаврушин, В.Ю. Углекислые воды Кавказа – генезис и условия формирования: мифы, факты, решения / А. Айдаркожина, О.Е. Киквадзе //Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Чита, 20–25 августа 2018 г. – Улан-Удэ: Изд–во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 54–59.

38. Лаврушин, В.Ю. Формирование подземных флюидов Большого Кавказа и его обрамления в связи с процессами литогенеза и магматизма: автореф. дис. д-ра геол.-минер. наук. М., 2008. – 50 с.

39. Лебедев, В.И. Сейсмогеология и геотермика территории Тувы/ В.И. Лебедев, А.Д. Дучков, И.Л. Каменский, К.М. Рычкова, С.А. Чупикова // Вестн. ТувГУ. Вып. 2: Естеств. и с.-х. науки. – Кызыл: ТувГУ, 2016. – С. 112–126.

40. Ломоносов, И.С. Минеральные воды Прибайкалья / И.С. Ломоносов, Ю.И. Кустов, Е.В. Пиннекер. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во. –1977. – 223 с.

41. Масуренков, Ю.П. Тектоника, магматизм и углекислые минеральные воды Приэльбрусья / Ю.П. Масуренков // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1961. – № 5. – С. 45–57.

42. Михайлов, А. Е. Структурная геология и геологическое картирование. Учеб. пособие для вузов / А.Е. Михайлов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра. – 1984. – 464 с.

43. Овчинников, А.М. Минеральные воды / А.М Овчинников. 2 изд. М.: ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ. – 1963. – 672 с.

44. Оргильянов, А.И. Минеральные воды Тоджинского района Республики Тыва) / А.И. Оргильянов, К.Д. Аракчаа, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов, Е.А. Солдатова, А.В. Шестакова, К.М. Рычкова // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности, Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных. Материалы III Международной научно-практической конференции. Республика Тыва, г. Кызыл, 28 июня – 1 июля 2017 г. Кызыл: ООО «Кооператив «журналист», 2017. – Т. 3. – С. 147–156.

45. Оргильянов, А.И., Лечебные углекислые минеральные воды Монголо-Байкальского региона / А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. 2015, 2 (1). – с. 103–108.

46. Оргильянов, А.И., Стабильные изотопы углерода в минеральных водах Монголо-Сибирского региона / А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов, А.Н. Пыряев //Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Чита, 20–25 августа 2018 г. – Улан-Удэ: Изд–во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 304–307.

47. Павлов, С.Х. Углекислые воды – результат физико-химических взаимодействий в системе «вода-порода»/ С.Х. Павлов, Чудненко К.В. // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06–11 сентября 2015 г. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 159–162.

48. Пиннекер, Е.В. Закономерности распространения и состав подземных минеральных вод Тувы / Е.В. Пинневер, Ю.И. Кустов, А.И. Крутикова // Геология и геофизика, – 1971, № 11. – С. 68–78.

49. Пиннекер, Е.В. Изотопные исследования минеральных вод Монголии / Б.И. Писарский, С.Е. Павлова, В.С. Лепин // Геол. и геофиз. — 1985. — Т. 36, № 1. — С. 94–102.

50. Пиннекер, Е.В. Минеральные воды Тувы / Е.В. Пиннекер. Кызыл: Тувинское книжное издательство, 1968. – 105 с.

51. Плюснин, А.М. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюснин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский//Геология и геофизика, 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647-664.

52. Плюснин, А.М. Минеральные и термальные воды байкальской рифтовой зоны:геологические условия формирования, химический и изотопный состав// Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06–11 сентября 2015 г – Владивосток: Дальнаука, 2015. – С. 83–89.

53. Плюснин, А.М. О генезисе воды, углекислого газа и растворенных веществ в углекислых минеральных водах Восточного Саяна /А.М. Плюснин // Проблемы геологии, минеральных ресурсов и геоэкологии Западного Забайкалья. - Улан-Удэ:Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. – С.58–60.

54. Поляк, Б.Г. Изотопы гелия в газах Северного Кавказа: следы разгрузки тепломассопотока из мантии / Б.Г. Поляк, И.Л. Каменский, Э.М. Прасолов, А.Л. Чешко, Л.Н. Барабанов, Г.И. Буачидзе // Геохимия. –1998. – № 4. – С. 383–397.

55. Поляк, Б.Г. Спрединг и рифтогенез — изотопно-гелиевая специфика / Б.Г. Поляк // Геотектоника, 2004, № 6. – с. 19–32.

56. Рычкова, К. М. Тепловой поток Тувы по изотопно-гелиевым и геотермическим данным: Автореф. дис. … канд. геол.-мин. наук. / Рычкова Клара Монгушевна. Новосибирск, 2009. – 25 с.

57. Рычкова, К.М. Изотопы гелия в подземных источниках Восточной Тувы / К.М. Рычкова, А.Д. Дучков, В.И. Лебедев, И.Л. Каменский // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 417, № 6. – С. 814–817.

58. Рычкова, К.М. Химический и газовый состав, изотопы гелия в подземных водах Тувы / К.М. Рычкова, Ю.Г. Копылова, Л.А. Оюн //Подземная гидросфера: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Георгаф», 2012. – С. 236-240.

59. Скублов, С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах / С.Г. Скублов. СПб.: Наука, 2005. – 147 с.

60. Соколова, Л. С. Новые данные о тепловом потоке Алтае-Саянской области / Л.С. Соколова, А.Д. Дучков // Геология и геофизика. – 2008. – № 12. – с. 248 –1261.

61. Тепловое поле недр Сибири / Ред. Э.Э. Фотиади. Новосибирск: Наука. – 1987. –196 с.

62. Токаренко, О. Г. Геохимия минеральных вод Кузбасса: автореф. дис. … к.г.-м.н. / Ольга Григорьевна Токаренко. Томск. – ТПУ – 2009. – 22 с.

63. Толстихин, И.Н. Изотопы гелия в природе / И.Н. Толстихин // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 3. Апатиты, Изд-во МУП «Полиграф», 2002 – с. 28 –50.

64. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы Земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. М.: Научный мир, 2009. – 632 с.

65. Харитонова, Н.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования / Н.А. Харитонова, Е.А. Вах // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 396. – С. 232–244.

66. Харитонова, Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии: происхождение и эволюция: Автореф. дис. … д.г.-м.н. Харитонова Наталья Александровна. – Томск, 2013. – 280 с.

67. Челноков, Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России / Г.А. Челноков, Н.А. Харитонова // Владивосток: Дальнаука. – 2008. – 165 с.

68. Чудаев, О.В. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова, С.Н. Рычагов, А.А. Нуждаев, И.А. Нуждаев // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.

69. Чудаев, О.В. Геохимия и условия формирования современных гидротерм зоны перехода от Азиатского континента к Тихому океану: дис. ... д.г.-м. н.: 25.00.07. / Олег Васильевич Чудаев. Владивосток. –2001. – 256 с.

70. Чудаев, О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России / О.В. Чудаев. Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.

71. Шварцев, С.Л. Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) / С.Л. Шварцев, Н.А. Харитонова, О.Е. Лепокурова, Г.А Челноков // Геология и геофизика.– 2017.– Т. 58, №1. – С.48-59.

72. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, О.Е. Лепокурова. Новосибирск: СО РАН. – 2007. – Т. 2. – 389 с.

73. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. М., Недра. – 1998. – 365 с.

74. Шварцев, С.Л. Общая гидрогеология. Учебник Для ВУЗов. / С.Л. Шварцев. М.:Альяс. – 2012. – 600 с.

75. Ярмолюк В.В. Восточно-Тувинский ареал новейшего вулканизма Центральной Азии: этапы, продукты и характер вулканической активности / В.В. Ярмолюк, В.И. Лебедев, А.М. Сугоракова //Вулканология и сейсмология. 2001. №3. С. 3-32.

76. Шестакова, А.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы / А.В. Шестакова, Н.В. Гусева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. –С. 25–36.

77. Andolssi, M. Integrated study of surface and subsurface data for prospecting hydrogeothermal basins of hot water spring Ain El Hammam: case of Utique region basin (extreme north of Tunisia) / M. Andolssi, S. Alyahyaoui, J. Makni, A. Charef, H. Zouari, M. Tarki, B. Challouf //Arab. J. Geosci. – 2015 - vol. 8. - pp. 8879–8897.

78. Arnorsson, S. Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use / S. Arnorsson // Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000.– 351 pp.

79. Baioumy, H. Geochemistry and geothermometry of non-volcanic hot springs in West Malaysia / H. Baioumy, M. Nawawi, K. Wagner, M.H. Arifin // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2015. – vol. 290. – pp. 12–22.

80. Belhai, M. A hydrochemical study of the Hammam Righa geothermal waters in north-central Algeria Fujimitsu / M. Belhai, F.Z. Bouchareb-Haouchine, A. Haouchine, J. Nishijima // Acta Geochim – 2016. – vol.35. – pp. 271–287.

81. Bonotto, D.M. 222Rn, 220Rn and other dissolved gases in mineral waters of southeast Brazil / D.M. Bonotto //Journal of Environmental Radioactivity – 2014. – Vol. 132, – pp. 21 – 30.

82. Bowen, G.J.; Wassenaar, L.I.; and Hobson, K.A. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics. Oecologia 2005, 143, 337–348.

83. Chelnokov, G. Geochemistry of mineral water and gases of the Razdolnoe Spa (Primorye, Far East of Russia) / G. Chelnokov, N. Kharitonova, I. Bragin, O. Chudaev // Applied geochemistry. – 2015. – vol. 59. – p.147-154.

84. Chiodini, G. Quantification of deep CO2 fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing/ G. Chiodini, F. Frondini, D.M. Kerrick, J. Rogie, F. Parello, L. Peruzzi, A.R. Zanzari.Chem.// Geol. – 1999. - 159. – pp. 205-222.

85. Crossey, L.J. Degassing of mantle-derived CO2 and He from springs in the southern Colorado Plateau region--Neotectonic connections and implications for groundwater systems/ L.J. Crossey, K.E. Karlstrom, A.E. Springer, D. Newell, D.R. Hilton, T. Fischer //Geol. Soc. Am. Bull., 2009. – 121. - pp. 1034-1053.

86. Dolgorjav, O. Geochemical characterization of thermal fluids from the Khangay area, Central Mongolia / O. Dolgorjav // Geothermal training programme. – 2009. – vol. 10. – P. 125–150.

87. García-Soto, A.Y. Solute geothermometry of Cerro Prieto and Los Humeros geothermal fields, Mexico: considerations on chemical characteristics of thermal water / A.Y. García-Soto, K. Pandarinath, J.E. Marrero-Ochoa, C. Díaz-Gómez // Arab. J. Geosci. – 2016.

88. Gardner, W.P. A multitracer approach for characterizing interactions between shallow groundwater and the hydrothermal system in the Norris Geyser Basin area, Yellowstone National Park / W.P. Gardner, D.D. Susong, D.K. Solomon, H.P. Heasler // G-cubed, 2011. – 12.

89. Gibrilla, A. $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ characteristics of rainwater, groundwater and springs in a mountainous region of Ghana: implication with respect to groundwater

recharge and circulation / A. Gibrilla, D. Adomako, · G. Anornu, S. Ganyaglo, T. Stigter, J.R. Fianko, S. Rai, A. Ako Ako Jr.// Sustain. Water Resour. Manag. – 2017. – V. 3. – p. 413–429.

90. Giggenbach, W.F. Geochemical exploration of a “difficult” geothermal system, Paraso, Vella Lavella, Solomon Islands / W.F. Giggenbach // Proceedings of the World Geothermal Congress, Florence, Italy. – 1995. – pp. 995–1000.

91. Girault, F. The Syabru*Bensi hydrothermal system in Central Nepal. Part II. Modelling and significance of the radon signature / F. Girault, F. Perrier // J. Geoph. Res.: Solid Earth. – 2014. – P. 4056–4086.

92. Gökgöz, A. Hydrogeology and hydrogeochemistry of a coastal low-temperature geothermal field: a case study from the Datça Peninsula (SW Turkey) / A. Gökgöz, H. Akdağoğlu // Environ. Earth Sci. – 2016. – V.75. – P.1143.

93. Guo, H.M. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia / H.M. Guo, B. Zhang // Chemical Geology. – 2010. – 117–125.

94. Inguaggiato, C. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia)/ C. Inguaggiato, P. Censi, P. Zuddas, J.M. Londoño, Z. Chacónc, D. Alzate, L. Brusca, W. D’Alessandro // Chemical Geology. 2015. – 417. – pp. 125–133.

95. Karolytė, R. The influence of oxygen isotope exchange between CO2 and H2O in natural CO2-rich spring waters: Implications for geothermometry / R. Karolytė, S. Serno, G. Johnson, S.M.V. Gilfillan // Appl. Geochemistry. 2017. – 84. – pp.173–186.

96. Karolytė, R. The influence of oxygen isotope exchange between CO2 and H2O in natural CO2-rich spring waters: Implications for geothermometry/ R. Karolytė, G. Johnson, S. Serno, S. M. V. Gilfillan// Applied Geochemistry, 2017. – V. 84.– pp. 173-186.

97. Karolytė, R. The Influence of Water-rock Reactions and O Isotope Exchange with CO2 on Water Stable Isotope Composition of CO2 Springs in SE Australia/ R. Karolytė, G. Johnson, S. Serno, S. M. V. Gilfillan//Energy Procedia, 2017. – V. 114.–pp. 3832-3839.

98. Kopylova, Y. Dissolved gas composition of groundwater in the natural spa complex "Choygan mineral waters" (East Tuva) / Y. Kopylova, N. Guseva A. Shestakova, A. Khvaschevskaya, K. Arakchaa // J. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2014. – 21. – 012022.

99. Kopylova, Y. Uranium and thorium behavior in groundwater of the natural spa area "Choygan mineral water" (East Tuva) / Y. Kopylova, N. Guseva A. Shestakova, A. Khvaschevskaya, K. Arakchaa // J. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2015. – 21 – 012034.

100. Migaszewski, Z.M.The study of rare earth elements in farmer's well waters of the Podwiśniówka acid mine drainage area (south-central Poland) / Z.M Migaszewski, A. Gałuszka, A. Migaszewski //Environ Monit Assess. – 2014. – 186:1609–1622.

101. Nordstrom, D. K. Geochemical Thermodynamics / D.K. Nordstrom, J.L. Munoz // 2nd edition. Boston: Blackwell Scientific Publications. 1994.

102. Peiffer, L. Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with 87Sr/86Sr, Ca/Sr and REE / L. Peiffer, Y.A.Taran, E. Lounejeva, G. Solís-Pichardo, D. Rouwet, R.A. Bernard-Romero // Journal of Volcanology and Geothermal Research 205. – 2011. - 55–66.

103. Peters E. Tracers Reveal Recharge Elevations, Groundwater Flow Paths and Travel Times on Mount Shasta, California/ E. Peters, A. Visser, B.K. Esse, J.E. Moran // Water. –2018. – V. 10, 2. – p. 97.

104. Phillips, F.M. Environmental tracers applied to quantifying causes of salinity in arid-region rivers: Results from the Rio Grande Basin, Southwestern USA / F.M. Phillips, S. Mills, M.H. Hendrickx, J. Hogan // Developments in Water Science, Elsevier, 2003. - pp. 327-334.

105. Reed, M.H. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution / M.H. Reed, N. Spycher // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1984. – 1479–1492.

106. Rongemaille E. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta/ E. Rongemaille, G. Bayon, C. Pierre, C. Bollinger, N.C. Chu, Y. Fouquet, V. Riboulot, M. Voisset // Chemical Geology. 2011. – 286. - 196–206.

107. Sharifi, R. Estimation of deepwater temperature and hydrogeochemistry of springs in the Takab geothermal field, West Azerbaijan, Iran / R. Sharifi, F. Moore, Z.

Mohammadi, B. Keshavarzi // Environmental Monitoring and Assessment. – 2016. - vol. 188. - P. 75.

108. Shestakova, A., Geothermometry and Isotope Geochemistry of CO2-Rich Thermal Waters in Choygan, East Tuva, Russia / N. Guseva, Y. Kopylova, A. Khvaschevskaya, D. Polya, I Tokarev // Water. – 2018.– 10(6).– p. 729.

109. Spycher, N. GeoT user's guide, a computer program for multicomponent geothermometry and geochemical speciation / N. Spycher, L. Peiffer, E. Sonnenthal // Lawrence Berkeley Natl. Lab. Rep 2014. - 1–38.

110. Uzelli, T. Conceptual model of the Gulbahce geothermal system, Western Anatolia, Turkey: Based on structural and hydrogeochemical data / T. Uzelli, A. Baba, G.G. Mungan // Geothermics. – 2017. – vol. 68. – pp. 67–85.

111. Williams, A.J. Hydrogeochemistry of the Middle Rio Grande aquifer system – Fluid mixing and salinization of the Rio Grande due to fault inputs /A.J. Williams, L.J. Crossey, K.E. Karlstrom, D. Newell, M. Person, E. Woolsey//Chem. Geol., 2013. – 351. - pp. 281-298.

112. Wishart, D.N. Comparison of silica and cation geothermometers of bath hot springs, Jamaica / D.N. Wishart // WI World Geotherm. Congr. – 2015. – P. 1–13.

113. Yaowu, R. The evolutionary characteristics of the rare earth elements and application in the geology/ R. Yaowu // He Nan Geology. – 1998. – 16. – pp. 303-308.

Нормативная литература

114. ГОСТ Р 54316-2011 - Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. – М.:Стандартинформ, 2011. – 48

Фондовые материалы

115. Объяснительная записка. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. / Т.Ф. Галимова, А.Г. Пашкова, С.А. Поваринцева, В.В. Перфильев и др. // СПб.: Картографическая фабрика «ВСЕГЕИ», 2012. 652 с.

116. Геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск/ отв. исп. Галимова Т. Ф., Пашкова А. Г., редакторы Миронюк Е.П., Перфильев В.В., Руденко

В.Е. Составлена по материалам ФГПУ «ВСЕГЕИ», ФГУНПГП «Иркутскгеофизика» по состоянию на 01.06.2011 г.

117. Государственный мониторинг состояния недр территории Сибирского Федерального округа (Республика Тыва) в 2014–2015 гг. Книга 2 Аналитический сбор состояния недр территории Республики Тыва за период 2010–2014 гг.

118. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Республики Тыва в 2017 году». г. Кызыл, 2018 – 158 с.

119. Отчет о комплексном обследовании гидроминеральных и грязевых ресурсов Тувинской АССР. Том 1. Министерство здравоохранения СССР. Центральный научно-исследовательский институт курортологии и физеотерапии. Геоминвод. Москва, 1966. 288 с.

Электронные ресурсы

120. The online isotopes in precipitation calculator. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html. – Загл. с экрана (дата обращения: 3.02.2017).

121. Топографическая карта. Тоора-Хем Генеральный штаб, N-47-B. Издание 1983 г. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://loadmap.net/. – Загл. с экрана (дата обращения: 11.05.2017).