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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

### Зиппа Елена Владимировна

## ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ (КИТАЙ)

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Диссертация на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель доктор геолого-минералогических наук, профессор Шварцев С.Л. Научный руководитель доктор геолого-минералогических наук Гусева Н.В.

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ И ПОСТАНОВКА НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ	10
ГЛАВА 2. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	15
ГЛАВА З. ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ	ВОД 23
3.1. Общие сведения о природных условиях района исследования	23
3.2. Геологические условия	26
3.3. Гидрогеологические условия	30
ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ	34
4.1. Химический состав	34
4.1.1. Типизация термальных вод	34
4.1.2. Макрокомпонентный состав азотных терм	37
4.1.3. Макрокомпонентный состав терм с повышенным СО2	42
4.1.4. Микрокомпонентный состав	46
4.2. Распространённость форм серы в термальных водах	55
4.3. Изотопный состав	60
4.3.1. Изотопный состав воды	60
4.3.2. Изотопный состав серы и углерода	63
ГЛАВА 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ «ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ – ГОН	чные
ПОРОДЫ»	66
5.1. Равновесие термальных вод с минералами водовмещающих пород	66
5.2. Оценка площади растворяемых термальными водами минералов	71
ГЛАВА 6. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИ ИЗЯНСИ	И 81
6.1. Оценка температур и глубин ширкуляции	81
6.1.1. Оченка глубинных температур азотных термальных вод	
612. Оченка глубинных температур термальных вод с повышенным СО2	
6.2. Концептуальная модель формирования термальных вол	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

#### введение

В мировой практике термальные воды активно используются в качестве экологически чистого и практически возобновляемого источника энергии. Например, в таких странах как США, Исландия, Италия, Германия, Мексика, Турция, Франция, Нидерланды и другие до 50 % теплообеспечения осуществляется за счёт термальных вод (Baioumy et al., 2015). Кроме этого, благодаря своему химическому составу, термы обладают бальнеологическими свойствами и используются населением в лечебнопрофилактических целях.

Проявления термальных вод отмечаются преимущественно В районах тектонической активизации, где, с одной стороны, атмосферные осадки проникают на значительные глубины по трещинно-жильным и трещинным системам, а с другой стороны, глубинные флюиды проникают в верхние гидрогеологические этажи, что способствует формированию обладающих специфическим подземных вод, геохимическим обликом. Значительную роль термальные воды играют в минерало- и рудообразовании, процессах метаморфизма горных пород, при обосновании термодинамических условий недр и др. (Кононов, 1983; Зверев, 2011; Лаврушин, 2012). В этой связи, процессы и механизмы формирования терм являются предметом исследований специалистов разных отраслей.

Одним из примеров областей с широким распространением термальных вод является провинция Цзянси, на территории которой обнаружены проявления терм разного состава. Изучению термальных вод рассматриваемого региона посвящено значительное количество работ (Zhou, 1996; Sun, 1998; Sun and Li, 2001; Zhou and Zhang, 2001; Chen, 2008 и др.), которые ограничивались описанием макрокомпонентного состава терм, распространённости лишь некоторых микрокомпонентов, имеющих бальнеологическое значение, газового состава и изотопов воды и углерода. Между тем обоснование процессов и механизмов формирования химического состава терм на базе комплексного их исследования не осуществлялось.

**Объектом исследований** являются термальные воды провинции Цзянси, формирование состава которых представляет **предмет** исследования.

**Цель работы** – выявление процессов и механизмов формирования состава термальных вод провинции Цзянси на основе их комплексного исследования. Достижение поставленной цели возможно при условии решения следующих задач:

1. Проанализировать условия и выявить закономерности распространения термальных вод в пределах исследуемого региона.

2. Выявить особенности химического состава и форм нахождения серы и провести типизацию рассматриваемых термальных вод.

3. Изучить состав стабильных изотопов воды ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ), углерода ( $\delta^{13}C$ ) и серы ( $\delta^{34}S$ ) для выявления генезиса и основных процессов формирования термальных вод.

4. Установить характер термодинамического равновесия терм с основными минералами и оценить изменение площадей активных поверхностей растворяемых минералов в процессе взаимодействия в системе вода-порода.

5. Оценить глубину и температуру циркуляции термальных вод и разработать концептуальную модель их формирования.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты экспедиционных исследований, проведённых на территории провинции Цзянси в 2015 и 2017 гг. Всего опробовано 18 термальных родников для изучения общего химического, изотопного состава и для определения различных форм серы. Кроме этого, в работе использованы материалы предыдущих исследований, полученные сотрудниками Восточного китайского технологического университета по газовому и химическому составу 11 термальных родников исследуемого региона.

Непосредственно на месте отбора проб были определены рН и температура. Аналитические исследования химического состава воды проводились в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НИ ТПУ (г. Томск) и Центре химического анализа и физических испытаний Восточного китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай) методами ионообменной хроматографии, титриметрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомной абсорбции. Анализ изотопного состава воды ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) осуществлялся в Центре химического анализа и физических испытаний Восточного китайского технологического университета. Содержание различных форм серы проанализировано в лаборатории ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Анализ изотопного состава растворённых сульфидных ( $\delta^{34}S(S^{2-})$ ) и сульфатных форм ( $\delta^{34}S(SQ_4^{2-})$ ), и углерода ( $\delta^{13}C(HCO_3^{-})$ ) осуществлялся методом изотопной масс-спектрометрии в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Настоящее исследование базируются на сформулированной д.г.-м.н., профессором С.Л. Шварцевым концепции о геологической эволюции системы вода-порода (Шварцев, 1998). Суть концепции заключается в том, что вода непрерывно растворяет первичные минералы и формирует вторичные минеральные фазы, что приводит к изменению химического состава вод и геохимической среды. При этом состав раствора определяется разностью между количеством химических элементов, поступающих в раствор по мере растворения горных пород, и количеством элементов, связываемых вторичными минералами. Взаимодействие воды с горными породами является эволюционным, стадийным процессом, каждый этап которого характеризуется определённым геохимическим типом вод, набором образованных вторичных минералов И геохимической средой.

Расчёт равновесий термальных вод провинции Цзянси с минералами водовмещающих пород осуществлялся с помощью программных комплексов HydroGeo, PhreeqC и Geochemist's Workbench. Для расчёта площадей активной поверхности растворяемых минералов применена методика (Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010), где в качестве исходных данных использован химический состав терм. Расчёт глубинных температур осуществлялся с применением различных геотермометров и модели смешения Si-энтальпия, глубины циркуляции рассчитаны с помощью формулы (Li and Li, 2010) и данных по геотермальному градиенту (Wan, 2012).

Личный вклад. Автор принимал участие в полевых экспедициях по отбору проб термальных вод в провинции Цзянси в 2015 г., в 2017 г. в том числе и в период научной стажировки в Восточном китайском технологическом университете. Кроме этого, автором выполнены сбор, обработка, анализ И интерпретация полученных гидрогеохимических данных, проведены термодинамические расчёты, расчёты глубинных температур и глубин циркуляции вод. Обработка данных осуществлялась самостоятельно с помощью программных комплексов HydroGeo, PhreeqC, Geochemist's Workbench, Corel Draw, ArcGIS и средств Microsoft Office. Кроме этого, автором освоена и применена методика расчёта площадей активной поверхности растворяемых минералов во время прохождения научной стажировки в Университете Сорбонна (г. Париж, Франция) под руководством профессора Пьерпаоло Зуддаса при финансовой поддержке

Стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2018/2019 учебном году.

Научная новизна. 1) Показано, что в пределах территории провинции Цзянси на достаточно близком расстоянии друг от друга разгружаются разные по составу термальные воды, комплексное изучение которых проведено на современном аналитическом уровне. 2) Впервые для исследуемых терм обосновано поведение соединений серы в разных геохимических обстановках. 3) Для термальных вод рассматриваемого региона впервые проведена оценка их равновесия с основными минералами водовмещающих пород и установлено, что термальные воды находятся на разных этапах эволюционного развития системы вода-порода. 4) Выявлены отличия в интенсивности растворения и площадях активных поверхностей минералов (поверхности контакта терм с минералами) на различных стадиях развития системы вода-порода. 5) Разработана концептуальная модель формирования термальных вод исследуемого региона, описаны процессы и механизмы формирования терм разного состава.

#### Положения, выносимые на защиту:

Первое защищаемое положение. На территории провинции Цзянси формируются азотные термы и термальные воды с повышенным СО<sub>2</sub>, выходы которых приурочены к глубинным разломам и локализуются преимущественно в пределах распространения гранитных пород. Азотные термы щелочные, умеренно пресные, HCO<sub>3</sub>-Na типа, характеризуются высокими концентрациями  $Si, F^-$  и преобладанием соединений  $S^{2-}$  среди восстановленных форм серы. Термальные воды с повышенным СО2 собственно пресные солоноватые, разнообразных химических типов от HCO<sub>3</sub>-Na ЛО SO<sub>4</sub>-Na, И характеризуются более кислыми условиями среды, наличием свободной угольной преобладанием  $S^0$ кислоты, высоким парциальным давлением СО2 и среди восстановленных форм серы.

Второе защищаемое положение. Термальные воды провинции Цзянси находятся на разных стадиях эволюционного развития системы вода-порода. Термы с повышенным CO<sub>2</sub> равновесны с глинистыми минералами, кальцитом и достигают стадии насыщения к флюориту, характеризующейся интенсивным растворением горных пород и большей площадью контакта терм с минералами. Азотные термальные воды характеризуются более разнообразным набором равновесных минералов (глинистые минералы, кальцит, флюорит, ломонтит и др.) и достигают стадии насыщения к альбиту, характеризующейся

меньшими интенсивностью растворения горных пород и площадями контакта терм с минералами.

**Третье защищаемое положение.** Термальные воды провинции Цзянси имеют инфильтрационное происхождение. Атмосферные осадки по разломам проникают в недра Земли до глубины 3-6 км, где нагреваются до температуры 108-166 °C и непрерывно взаимодействуют с горными породами. При движении от области питания к области разгрузки в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> происходит интенсивное обогащение вод химическими элементами при углекислотном выщелачивании и окисление сульфидов, а в азотных термах – активное удаление химических элементов из раствора в результате вторичного минералообразования и интенсивное протекание процесса сульфатредукции.

Практическая значимость. Результаты проведённого комплексного исследования вещественного обоснование состава, процессов И механизмов формирования термальных вод провинции Цзянси могут быть применены для разработки рациональной схемы их использования. При эксплуатации месторождений термальных вод часто наблюдаются осложнения в технологическом процессе, обусловленные солеотложением и коррозией оборудования, прогнозирование которых невозможно без глубокого изучения состава терм и особенностей их взаимодействия с минералами. Локализуясь в пределах районов тектонической активизации, рассматриваемые воды подвержены влиянию современных тектонических факторов, следовательно, результаты исследование их состава могут быть использованы для прогнозирования сейсмических событий. Материалы, полученные при выполнении исследования, использованы в образовательном процессе на базе Томского политехнического университета при проведении практических занятий по дисциплинам «Общая гидрогеология» для студентов отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением подхода, основанного на новейших теоретических положениях, использованием современного высокоточного оборудования в аккредитованных лабораториях при анализе химического и изотопного состава термальных вод, апробацией основных научных результатов на различных международных конференциях и публикацией в рецензируемых российских и зарубежных журналах. Часть диссертационного исследования выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-55-53122 ГФЕН а «Геохимия азотных

термальных вод Забайкалья (Россия) и провинции Цзянси (юго-восточный Китай)», РФФИ 18-55-80015 БРИКС\_т «Экологическая геохимия и очистка от органического загрязнения на примере водных систем районов Китая, Индии и России» и РНФ 17-17-01158 «Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы солёные воды и рассолы-основные и ультраосновные породы (на примере регионов Сибирской платформы)».

Апробация результатов. Основные положения и результаты научного исследования были представлены на: Всероссийской конференции, посвящённой 85летию кафедры ГИГЭ ТПУ в 2015 г., Международном научном симпозиуме студентов и молодых учёных им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» в 2015, 2016 и 2017 гг. (г. Томск), Международном симпозиуме по взаимодействию вод с горными породами в 2016 г. (WRI-15, г. Эвора, Португалия) и в 2019 г. (WRI-16, г. Томск, Россия), на научном семинаре в Восточном китайском технологическом университете в 2017 г. (г. Наньчан, Китай), на Совещании по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием в 2018 г. (г. Новосибирск), Всероссийской конференции с участием иностранных учёных «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» в 2018 г. (г. Чита) и на других научных мероприятиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 212 наименований. Работа изложена на 126 страницах, включая 38 рисунков и 22 таблицы.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 18 работ, 7 из которых в изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus и 2 – в журнале, рекомендованном ВАК, 11- РИНЦ.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность и благодарность за вовлечение в науку, безграничную поддержку и научное вдохновение, бесценный опыт, высокую требовательность и неиссякаемую энергию своему первому научному руководителю д.г.-м.н, профессору <u>Степану Львовичу Шварцеву</u>. За своевременную и разностороннюю поддержку, ценные научные советы автор благодарит своего настоящего научного руководителя, д.г.-м.н., зав. каф. – рук. отделения геологии ИШПР НИ ТПУ Наталью Владимировну Гусеву. Автор выражает благодарность зав. лаб. геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН, д.г.-м.н. Светлане Владимировне Борзенко за научные дискуссии, постоянную поддержку и тёплое отношение.

Огромная признательность выражается сотрудникам Восточного китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай) в лице профессора Чжаньсуэ Суня и его коллег. За консультацию, яркие дискуссии и обучение методике расчёта площадей активных поверхностей минералов автор благодарит профессора Университета Сорбонны Пьерпаоло Зуддаса.

За проявленное внимание и конструктивную критику автор признателен к.г.-м.н. Копыловой Ю.Г. За проведение лабораторных исследований благодарность заведующей проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НИ ТПУ, к.г.-м.н. Хващевской А.А. и её сотрудникам. Автор признателен сотрудникам ТФ ИННГ СО РАН в лице и.о. директора, д.г.-м.н. Лепокуровой О.Е., инженерам Поповой Б.В. и Волошину А.И. и к.г.-м.н. Трифонову Н.С., сотрудникам отделения геологоии НИ ТПУ: д.г.-м.н. Дутовой Е.М., д.г.н. Савичеву О.Г, д.г.-м.н. Рихванову Л.П., кандидатам геологоминералогических наук Никитенкову А.Н., Токаренко О.Г., Кузеванову К.И. Также автор благодарит в.н.с. ИПРЭК СО РАН, к.г.-м.н. Заману Л.В. за ценные комментарии. За дружескую поддержку и научные дискуссии автор признателен кандидатам геологоминералогических наук Камневой О.А., Солдатовой Е.А., Брагину И.В., Шестаковой А.В., Пургиной Д.В. и Моисеевой Ю.А. Кроме этого, автор искренне благодарен своей семье и близким за моральную поддержку и терпение.

# ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ И ПОСТАНОВКА НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ

Геотермальная активность недр в областях тектономагматической активизации, выражающаяся в выносе на поверхность Земли глубинного тепла и магматического вещества, в той или иной степени определяет геохимический облик подземных вод (Пиннекер, 1968; Дислер, 1971; Зайцев, Толстихин; 1972; Вартанян, 1977; Кононов, 1983; Зверев, 2011; Лаврушин, 2012). Изучение закономерностей формирования термальных вод и газовых флюидов, участвующих в тепломассопереносе, позволяет судить о термодинамических условиях недр, выяснить роль современных гидротермальных растворов в минерало- и рудообразовании, в процессах метаморфизма горных пород и других процессах (Кононов, 1983). Условия тектонической активизации способствуют возникновению трещинно-жильных и трещинных систем за счёт проникновения атмосферных осадков на большие глубины, с одной стороны, и проникновению глубинных флюидов в верхние гидрогеологические этажи с другой. Рассматриваемые условия способствуют формированию гидротермальных растворов, характеризующихся специфическим составом. Наиболее распространёнными в областях тектонической активизации являются азотные и углекислые термальные воды.

Азотные термальные воды широко распространены в пределах Байкальской рифтовой зоны, изучению которых посвящены многочисленные работы, направленные в основном на изучение химического, газового и изотопного состава терм, взаимодействия термальных вод с горными породами и на выявление геохимических особенностей (Ломоносов, 1974; Замана, Пиннекер, 1999; Замана, 2000 а, б, в; Плюснин и др., 2013; Павлов, Чудненко, 2013; Шварцев и др., 2015; Замана и др., 2017). Дальний Восток России также характеризуется распространением азотных терм, где детально изучены химический, газовый и изотопный состав терм Сихотэ-Алиня (Чудаев, 2003; Чудаев и др., 2008; Брагин, Челноков, 2009). Особое внимание авторами уделяется исследованию редкоземельных элементов и их поведения при взаимодействии вод с горными породами, а также подробно описаны условия формирования вод в рассматриваемом регионе (Чудаев и др., 2017). В пределах Большого Кавказа и Закавказья также обнаружены водопроявления азотных терм (Барабанов, Дислер, 1968; Лаврушин, 2012), особенности солевой, водной и газовой составляющих которых подробно описаны в работе (Лаврушин, 2012). Кроме этого, широким распространением азотные термы пользуются

в Тянь-Шане, в пределах Украинского кристаллического массива, Молдавии, Грузии (Крайнов и др., 2012), Болгарии (Michard et al., 1986), Исландии (Arnorsson et al., 1983; Stefánsson et al., 2011; Kaasalainen and Steffansson, 2012; Kaasalainen et al., 2015) и других регионов.

Проявления углекислых термальных вод обнаружены в районах Забайкалья и Бурятии, вклад в изучение химического состава которых внесли В.Н. Дислер (1968), И.С. Ломоносов и Ю.И. Кустов (Ломоносов и др., 1977), И.М. Борисенко (Борисенко и др., 1978). Разнообразие химического состава вод рассматриваемых регионов обусловлено степенью взаимодействия их с горными породами, воздействием растворённых газов и температуры (Плюснин, 2007, 2015; Плюснин и др., 2013; Замана, 2015; Замана и др. 2017; Замана, 2018). Детальные исследования углекислых вод на Большом Кавказе и в Закавказье проводились многими учёными (Овчинников, 1963; Крайнов и др., 1973; Кононов, 1983; Лаврушин, 2012). Современные представления об углекислых водах Дальнего Востока сосредоточены на определении химического состава вод, включая редкоземельные элементы, выяснении генезиса растворенных газов, установлен метеорный генезис углекислых вод, а происхождение CO<sub>2</sub> объясняется мантийными процессами (Чудаев, 2003; Челноков и др., 2008; Челноков, Харитонова, 2008; Брагин, Челноков, 2009; Вах, Харитонова, 2010; Харитонова, 2013; Харитонова и др. 2015; Чудаев и др., 2016). Кроме этого, проявления углекислых вод обнаружены в Туве, над изучением которых работали многие ученые (Пиннекер, 1968, 1971; Копылова и др., 2009; Камбалина и др., 2013; Аракчаа, 2013; Коруlova et al., 2014; Копылова и др., 2014; Kopylova et al., 2015; Шестакова, 2018). Широким распространением углекислые термы пользуются также в пределах Исландии, Китая, Италии, США, Франции, Турции и др. (Arnorsson et al., 1983; Chiodini et al., 1999; Crossey et al., 2009; Gardner et al., 2011; Phillips et al., 2003; Stefánsson et al., 2011; Williams et al., 2013; Karolytė et al., 2017 и др.).

Провинция Цзянси на юго-востоке Китая не является исключением и характеризуется широким распространением азотных и углекислых термальных вод. Первые исследования, посвящённые изучению термальных вод, приурочены к 1979 г., в которых Ли Сюэли описывает закономерности распространения терм в регионе (Li, 1979). Позднее опубликована работа о запасах геотермальной энергии, химическом и изотопном составе термальных вод района Линьчуань (Zhou, 1996). С 1988 г. активно ведутся исследования терм провинции Цзянси сотрудниками Восточного китайского технологического университета Чжаньсюэ Сунем, Бэй Гао, Гонгсинь Ченом и др. (Sun, 1988; Sun, 1998; Sun and Li, 2001; Chen, 2008; Sun et al., 2010; Sun et al., 2014). В рамках данных исследований описаны химический, газовый и изотопный состав термальных вод отдельных районов провинции Цзянси.

Широкое распространение термальных вод во многих регионах мира и активное их использование населением в различных целях вызывает огромный интерес среди учёных. Наиболее дискуссионными вопросами гидрогеохимии являются процессы и механизмы формирования состава терм. Особый интерес вызывают высокие концентрации отдельных химических элементов (Si, F, Li, Rb, B, Sr и др.), а также низкая минерализация и одновременно высокие значения pH азотных терм на фоне углекислых, которые более минерализованные и более кислые (Helvachi, 2004; Seelig and Bucher, 2010; Плюснин и др., 2013; Pasvanoğlu, 2013; Alçiçek et al., 2016; Suda et al., 2017).

Выявление основных процессов и механизмов формирования термальных вод разного состава подразумевает комплексный подход, включающий изучение вещественного состава терм, температурного режима и глубины циркуляции, процессы взаимодействия их с горными породами и т.д.

Формирование ресурсов и химического состава термальных вод подробно рассмотрено в работах (Барабанов, Дислер, 1968; Ломоносов, 1974; Басков, Суриков, 1989; Замана, 2000 а, б; Чудаев, 2003; Gallois, 2007; Плюснин и др., 2013), отражающих различные гипотезы этих процессов. Ранее считалось, что большинство химических элементов, в частности, содержащихся в повышенных концентрациях, приносится флюидами с глубины, а азотные и углекислые термы относятся к ювенильным водам (Ломоносов, 1974). В данной работе, при объяснении формирования состава термальных вод с участием ювенильной составляющей возникает явное противоречие, отмеченное авторами (Павлов, Чудненко, 2013), когда основная масса воды считается инфильтрационной, а большая часть солей глубинными. Наиболее современной и распространённой точкой зрения является рассмотрение формирования состава термальных вод как результата взаимодействия воды с горными породами (Arnorsson et al., 1983; Henley et al., 1984; Giggenbach, 1988; Minissale et al., 1995; Grasby et al., 2000; Замана, 2000 в; Плюснин и др., 2013; Шварцев и др., 2015; Shvartsev et al., 2018).

Не менее важная роль при объяснении особенностей формирования терм отводится изучению микрокомпонентного состава и в частности редкоземельным элементам,

которые рассматриваются как индикаторы геохимических процессов, протекающих при взаимодействии воды с горными породами (Michard, 1990; Bax, Харитонова, 2010; Kaasalainen and Steffansson, 2012; Göb et al., 2013; Харитонова, 2013; Kaasalainen et al., 2015; Харитонова, Bax, 2015; Чудаев и др., 2017).

Кроме этого, для обоснования процессов формирования терм необходимо определение генезиса вод и их составляющих, которое осуществляется с помощью изучения изотопного состава элементов водной и газовой фаз (Пиннекер и др., 1995; Чудаев, 2003; Челноков и др., 2008; Брагин, Челноков, 2009; Millot et al., 2012; Polyak et al., 2013; Edmunds et al., 2014; Chelnokov et al., 2015), а также растворенных элементов (Чудаев, 2002; Taran, 2009; Лаврушин, 2012 и др.), подтверждающие инфильтрационную природу вод и объясняющие происхождение газов и растворённых элементов.

Не маловажную роль также играет оценка теплового потока (Дучков и др., 2010; Бадминов и др., 2013), восстановление температур на глубине и непосредственно оценка самой глубины циркуляции термальных вод (Kiryukhin et al., 2012; Лаврушин, 2012). Для оценки температур циркуляции различных геотермальных систем широко используются различные геотермометры (Fournier and Truesdell, 1973; Fournier and Potter, 1979; Fouillac and Michard, 1981; Кононов, 1983; Kharaka and Mariner, 1989; Лаврушин, 2012), а для оценки глубины циркуляции – формулы, связывающие глубинную температуру с геотермальным градиентом территории (Yum, 1995; Allen et al., 2006; Chiocchini et al., 2010; Li and Li, 2010).

В российской и зарубежной научной литературе отмечается интерес к процессам растворения-осаждения, а также рудообразования в гидротермальных системах (Лебедев, 1975; Карпов, 1988; Шварцев, 1994; Gemici and Feliz, 2001; Пилипенко и др., 2001; Delalande, 2011; Pasvanoğlu, 2013; Baioumy, 2015; Шварцев и др., 2015). Оценивается влияние поступающего CO<sub>2</sub> на процессы растворения и осаждения минералов термальными водами, для чего зачастую проводят различные эксперименты или используют реальный химический состав в качестве исходных данных (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010; Gouze and Luquot, 2011; Bolourinejad et al., 2014; Beckingham et al., 2016; Kweon and Deo, 2017). Результатом комплексных исследований термальных вод является концептуальная модель формирования, учитывающая геологические, гидрогеологические условия формирования, температурный режим, характер равновесия с минералами горных пород и т.д. (Person et al., 2008; Pasvanoğlu, 2013; Alçiçek et al., 2016; Pasvanoğlu and Çelik, 2018; Fowler et al., 2018; Alçiçek et al., 2019; Hou et al., 2019 и др.).

Перечисленные работы направлены на детальное изучение отдельных аспектов и безусловно внесли огромный вклад в понимание процессов формирования термальных вод в целом. Новый взгляд на формирование как терм, так и природных вод в целом предложен д.г.-м.н., профессором С.Л. Шварцевым, который рассматривает процессы и механизмы формирования с точки зрения концепции геологической эволюции системы вода-порода (Геологическая эволюция..., 2005, 2007). С позиций рассматриваемой концепции, специфика состава терм заключается в характере их взаимодействия с ведущими минералами.

Значительный вклад в обоснование равновесного состояния вод с горными породами внесли Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст, Д.С. Коржинский, Г.К. Хельгесон, К.С. Питцера и др., на основе работ которых разработаны методические приёмы оценки равновесного состояния различных природных вод. Работы И.Р. Пригожина позволили по-новому взглянуть на направленность развития системы вода-порода. Если раньше эволюция воспринималась как направленный процесс изменения или развития системы, включая циклические процессы, то после работ И.Р. Пригожина (Prigogine, 1955) как процесс возникновения всё более новых и совершенных структур вместо их циклических повторений, что послужило основным принципом концепции геологической эволюции системы вода-порода (Геологическая эволюция..., 2005, 2007). Суть концепции заключается в том, что эволюционное развитие системы вода-порода является стадийным процессом, каждый этап которого характеризуется определённым набором образованных вторичных минералов, соответствующим геохимическим типом вод и геохимической представляют генетически единый комплекс средой, которые (Геологическая эволюция..., 2007). При этом образование вторичных минералов осуществляется в строгой последовательности, в соответствии с термодинамическими свойствами минералов (Шварцев, 1998; Геологическая эволюция..., 2005, 2007).

В этой связи, в рамках настоящего исследования процессы и механизмы формирования термальных вод провинции Цзянси рассматриваются с точки зрения концепции геологической эволюции системы вода-порода, где разные по составу термы представлены как различные этапы эволюционного развития.

### ГЛАВА 2. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу работы положены результаты экспедиционных исследований, проведённых на территории провинции Цзянси в 2015 и 2017 гг. сотрудниками Томского политехнического университета, Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук и Восточного китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай), в том числе при непосредственном участии автора. Всего было опробовано 18 родников для изучения общего химического и изотопного состава и для определения различных форм серы. Кроме этого, в работе использованы материалы предыдущих исследований, полученные сотрудниками Восточного китайского технологического университета по газовому и химическому составу 11 термальных родников исследуемого региона. Пространственное распределение точек опробования представлено на рисунке 2.1. Географические координаты, высотные отметки и пространственная привязка представлены в таблице 2.1.

Непосредственно на месте отбора проб были определены pH, температура и электропроводность с помощью прибора AMTAST AMT03 (США). Пробы воды для определения концентраций основных ионов отбирали объёмом 1,5 л в пластиковые бутылки, предварительно трижды промытые исследуемой водой. Для определения микрокомпонентного состава отбирали пробы воды в стерильные пластиковые пробирки объёмом 50 мл.

Настоящее исследование также включает в себя изучение распространённости восстановленных форм серы (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S, S<sup>0</sup>, S<sup>0;4+</sup>), для определения которых была применена методика (Волков, Жабина, 1990; Aubrey et al., 2010), предусматривающая последовательный анализ восстановленной серы, а именно тиосульфатной (S<sup>0;4+</sup>), элементной (S<sup>0</sup>) и наиболее восстановленную сульфидную серу (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S,). При этом под сульфидной серой подразумеваем сумму кислоторастворимой серы: HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> и растворенный H<sub>2</sub>S. Согласно данной методике, отбирали 100 мл воды в пластиковые пробирки, в которые добавляли ацетат цинка (Zn(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub>) с целью связывания кислоторастворимой серы (S<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S и HS<sup>-</sup>) и элементной серы (S<sup>0</sup>) (Волков, Жабина, 1990). Полученный раствор пропускали через ацетат-целлюлозный фильтр с размером пор 0,45 мкм. В оставшийся фильтрат для высаживания тиосульфатов и сульфитов добавляли нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>) и пропускали через фильтр (Aubrey et al., 2010). Полученные осадки вместе с фильтрами отправляли в лабораторию для дальнейшего анализа.



Рисунок 2.1 – Схема расположения пунктов отбора проб

Отбор проб воды для определения содержания изотопов  $\delta^{18}$ О и  $\delta$ D осуществлялся в стерильные пластиковые пробирки объёмом 50 мл по 2 образца. Для определения изотопов растворённой сульфидной формы серы ( $\delta^{34}S(S^{2-})$ ) отбирали 1,5 л воды в пластиковую бутылку, непосредственно на месте опробования добавляли ацетат цинка, полученный раствор пропускали через ацетат-целлюлозный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Пробы для определения углерода водорастворённых карбонатов ( $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ ) отбирались в пластиковые бутылки объёмом 1,5 л, в которые добавляли CaCl<sub>2</sub> и NaOH, и пропускали через фильтр. Для определения изотопов растворённой сульфатной формы серы ( $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ) в полученный раствор после выведения осадка для выявления  $\delta^{13}C(HCO_3^-)$  добавляли HCl и BaCl<sub>2</sub> и пропускали через фильтр. Полученные осадки анализировали в лаборатории.

No	Ротини		Координаты		Абсолютные отметки
JI	і одник	Тегион	Ν	Ε	Μ
1	15-7	д. Нэйлян	114,05	25,24	369
2	15-8	д. Жэшуй	113,54	25,32	341
3	15-9	T UNBOUND	114,12	26,05	311
4	15-10	д. Чжуанму	114,19	26,07	276
5	L-1		115,92	29,42	200
6	L-2	T. Drang	115,92	29,41	202
7	L-3	д. Фуцзя	115,92	29,41	200
8	L-5		115,92	29,41	205
9	17-2	г. Цяньшань	114,12	27,36	219
10	17-6	г. Вэньцюань	114,35	28,54	233
11	17-7	г. Цюйцяо	114,55	28,74	264
12	17-8	д. Таньсы	114,94	29,02	315
13	15-1	Округ Цун Жэнь	115,53	27,44	75
14	15-2-1		116,13	28,00	62
15	15-2-2	д. Бэны уань	116,13	28,00	62
16	15-3	д. Шицзуй	116,33	26,56	186
17	15-4	д. Чанцзян	115,41	24,50	228
18	15-5		115,34	24,51	310
19	15-5-1	1. Чжунхэ	115,34	24,51	310
20	15-6	д. Хэдун	114,08	25,21	290
21	H-1		115,67	24,82	450
22	H-2		115,60	24,80	446
23	H-3		115,70	24,83	458
24	H-4	д. Наньцяочжэнь	115,57	24,84	450
25	H-5		115,64	24,73	449
26	H-6		115,69	24,83	450
27	H-7		115,70	24,83	430
28	17-4	г. Мабу	114,42	28,06	92
29	17-5	г. Тяньсинь	114,50	28,05	108

Таблица 2.1 – Координаты пунктов опробования (система координат WGS-84)

Лабораторные методы исследования сведены в единую таблицу (Таблица 2.2.). Общий химический анализ проводился несколькими методами. Методом титрования при помощи анализатора жидкости «Анион 7-51» (Россия) были определены  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $Cl^-$ , ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  – атомно-абсорбционным методом,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  – методом ионообменной хроматографии с использованием хроматографа ICS-1000 «Dionex» (США). Для определения свободной углекислоты  $CO_{2(cB,)}$  был использован метод титриметрии. Микрокомпонентный состав, в том числе и Si, определяли методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer, США). Анализы проводились в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск).

Показатель	Метод анализа	Прибор	Место проведения анализа
pH, Eh, T °C	-	AMTAST AMT03 (CIIIA)	Полевые условия
$HCO_{3}^{-}, CO_{3}^{2-}, Cl^{-}$	Титрование	Анализатор жидкости «Анион 7-51» (Россия)	
$Ca^{2+}, Mg^{2+}$	Атомная абсорбция	_	Проблемная научно- исследовательская
$F^{-}, SO_4^{2-}, Na^+, K^+$	Ионнообменная хроматография	Хроматограф ICS-00 «Dionex» (США)	
СО <sub>2(св.)</sub>	Титриметрия	-	лаооратория
Микрокомпоненты	Масс-спектрометрия	Macc-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer, США)	ТПУ (г. Томск)
δD, δ <sup>18</sup> Ο	Изотопная масс- спектрометрия	Macc-спектрометр с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, США)	Центр химического анализа и физических испытаний ECUT (г. Наньчан, Китай).
Формы серы (S <sup>2-</sup> , S <sup>0</sup> , S <sup>0;4+</sup> )	Фотометрия	-	Лаборатория ИПРЭК СО РАН (г. Чита)
$δ^{34}S (SO_4^{2-}), δ^{34}S (S^{2-}), δ^{13}C(HCO_3)$	Изотопная масс- спектрометрия	Macc-спектрометр MAT-253 (Thermo Scientific, Германия)	Лаборатория стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Таблица 2.2 – Методы лабораторных исследований

В лабораторных условиях для определения сульфидной формы (S<sup>2-</sup>) осадок вместе с фильтром помещали в колбу и присоединяли к аналитическому прибору. В колбу вводили ацетат цинка и интенсивным потоком Ar продували установку. Далее для удаления кислорода добавляли HCl<sub>конц</sub>, снова продували Ar, нагревали колбу до кипения и собирали выделяющийся сероводород в колбу-приёмник. После этого отсоединяли колбу-приёмник с сероводородом, в колбу с осадком приливали HCl<sub>конц</sub>, далее сульфидную серу определяли фотометрическим методом (Новиков и др., 1990). Анализ элементной серы проводился после отгона серы гидросульфидов, далее продували систему Ar, добавляли CrCl<sub>2</sub>, нагревали до кипения, собирая переведённую элементную серу в сероводород, затем из осадка определяли S<sup>0</sup> фотометрическим методом (Новиков и др., 1990). Ввиду того, что сульфитная сера менее устойчива в нейтральных и щелочных условиях, и сложности разделения тиосульфатов,  $S_2O_3^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$  определялись совместно. Осадок со связанными тиосульфатами также вместе с фильтром помещали в колбу, присоединяли к прибору, продували Ar, добавляли CrCl<sub>2</sub>, затем HCl<sub>конц.</sub> нагревали до кипения и отгоняли сероводород в колбу-приёмник. После этого из осадка фотометрическим методом определяли тиосульфаты (S<sup>0;4+</sup>). Схема анализа воды с

определением восстановленных форм серы выглядит следующим образом (Таблица 2.3). Подобная методика определения восстановленных форм серы активно используется в работах (Замана, Борзенко, 2007; Борзенко, 2012; Замана, Борзенко, 2011; Борзенко, 2018). Предел обнаружения восстановленных форм серы составляет 5 мкг/л. Анализ форм серы проводился в лаборатории Института природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Чита).

Таблица 2.3 – Схема анализа воды для определения восстановленных форм серы

Для определения S <sup>2-</sup> и S <sup>0</sup>	Для определения S <sup>0;4+</sup>		
$(\text{HS}^-, \text{S}_n^{2-}, \text{S}^0, \text{H}_2\text{S}, \text{S}^{0;4+}) + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			
$\downarrow$	$\downarrow$		
Осадок $(ZnS + ZnS_n) + HCl_{конц.} \rightarrow H_2S$	Фильтрат (S <sup>0;4+</sup> ) + AgNO <sub>3</sub> $\rightarrow$ Ag <sub>2</sub> S		
$\downarrow$	$\downarrow$		
Осадок (S <sup>0</sup> ) + CrCl <sub>2</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> S	Осадок $(S^{0;4+})$ + CrCl <sub>2</sub> + HCl <sub>конц.</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> S		

Анализ изотопного состава сульфидной и сульфатной форм серы включал в себя два этапа. На первом этапе в полевых условиях получен осадок, описанным ранее методом. На втором этапе образовавшийся осадок проанализирован на анализаторе Flash EA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфата и сульфида в SO<sub>2</sub>. Измерение изотопных отношений <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S проведено на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Germany). Измерения выполнены относительно лабораторного стандартного газа  $SO_2$ , калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127. Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали вышеуказанные международные изотопные стандарты. Результаты измерений представлены в общепринятой форме:  $\delta^{34}$ S = ( $R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1$ )  $\cdot 10^3$  и выражены в (‰), где R<sub>образец</sub> и R<sub>стандарт</sub> - отношение <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S в образце и стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов  $\delta^{34}$ S составляла  $\leq 0,1$ . Результаты измерений  $\delta^{34}$ S даны в отношении к международному стандарту (Vienna-Canyon Diablo Troilite, VCDT).

Анализ изотопного состава углерода растворённых карбонатов  $\delta^{13}C(HCO_3)$ выполнен с использованием высоковакуумной системы для разложения карбонатов в 100% фосфорной кислоте в вакуумных условиях при температуре 95°C (Velivetskaya et al., 2009). Очистка выделенного CO<sub>2</sub> произведена методом криогенного разделения. Измерение изотопного состава проведено на изотопном масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Результаты измерений  $\delta^{13}C(HCO_3)$  представлены относительно лабораторного стандарта, калиброванного по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и IAEA-CO-8 с воспроизводимостью ≤0,1‰. Результаты измерений представлены относительно стандарта из белемнитов формации PeeDee (Vienna PeeDee Belemnite, VPDB) δ<sup>13</sup>C = (R<sub>образец</sub>/R<sub>стандарт</sub> – 1)·10<sup>3</sup> и выражены в (‰). Изотопные исследования серы и углерода проводились в лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток).

Анализ изотопного состава воды ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) осуществлялся с использованием изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, USA) в Центре химического анализа и физических испытаний Восточного китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай). Результаты измерений представлены относительно стандарта воды Мирового океана:  $\delta$  (<sup>18</sup>O, D = ( $R_{oбразец}/R_{cтандарт} - 1$ ) ·10<sup>3</sup>) и выражены в (‰).

Формирование термальных вод провинции Цзянси рассматривается с точки зрения концепции о геологической эволюции системы вода-порода, сформулированной д.г.-м.н., профессором С.Л. Шварцевым (Шварцев, 1998, Геологическая эволюция..., 2005, 2007). Согласно ланной концепции, система вода-порода находится В равновеснонеравновесном состоянии, которое подразумевает, что вода всегда неравновесна относительно эндогенных минералов, которые растворяет, но равновесна К определённому набору минералов, которые формирует. При этом, состав подземных вод определяется разностью между количеством элементов, поступающих в раствор путём растворения горных пород, и количеством элементов, связываемых образующимися вторичными минералами. Система вода-порода развивается непрерывно и поэтапно. Каждый этап эволюционного развития системы вода-порода характеризуется определённым геохимическим типом вод, набором образованных вторичных минералов и определённой геохимической средой.

Изучение характера равновесия термальных вод провинции Цзянси с минералами водовмещающих пород осуществлялась методами равновесной термодинамики (Гаррелс, Крайс, 1968) с использованием программных комплексов HydroGeo (Букаты, 2002), PhreeqC, Geochemist's Workbench (Bethke et al., 2018). Для оценки степени насыщения термальных вод с минералами водовмещающих пород рассчитан индекс насыщения (SI), представляющий собой отношения квотанта реакции к её константе (2.1).

$$SI = \log \frac{Q}{K}$$
(2.1)

Значения SI, меньшие нуля, свидетельствуют о состояния недонасыщенности к минералу, т.е. о неравновесном состоянии, что означает растворение этого минерала водой. При SI больше нуля раствор пересыщен по отношению к минералу, что говорит о возможности его образования. Значения индексов насыщения для термальных вод исследуемого региона рассчитаны с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GWB). Физико-химические расчёты выполнялись для условий нормального атмосферного давления при температуре разгрузки вод. Кроме этого, результаты расчёта визуализированы с помощью диаграмм полей устойчивости минералов, построенные в GWB при 25, 50 и 100 °C и с использованием активностей химических элементов, рассчитанных в программном комплексе HydroGeo.

Для расчёта площадей активной поверхности растворяемых минералов применена методика (Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010), где в качестве исходных данных использован химический состав терм.

Расчёт температур на глубине циркуляции терм осуществлялся с применением Siгеотермометра (2.2, 2.3) (Fournier, 1977), Na-K-геотермометр. (2.4, 2.5) (Fournier, 1979; Nieva and Nieva, 1987) и Na-K-Ca-геотермометр с поправкой на CO<sub>2</sub> (2.6) (Кононов, 1983; Лаврушин, 2012).

T, °C = 
$$1522 / (5,75 - \log (SiO_2)) - 273,15$$
 (2.2)

T, 
$$^{\circ}C = 1309 / (5,19 - \log (SiO_2)) - 273,15$$
 (2.3)

T, °C = 
$$[1217 / (1,483 + \log (Na / K))] - 273,15$$
 (2.4)

T, °C = 
$$[1178 / (1,470 + \log (Na / K))] - 273,15$$
 (2.5)

T, °C = 
$$[1647 / (\log (Na / K) + \beta \cdot \log (\sqrt{Ca}/Na) + 3.6 + 0.253 \cdot P_{CO_2}] - 273.15$$
 (2.6)

где SiO<sub>2</sub> – концентрация SiO<sub>2</sub> в мг/л; Na, K, Ca – концентрации Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> в мг/л; P<sub>CO<sub>2</sub></sub> выражено в атмосферах; если (log ( $\sqrt{Ca}/Na$ ) + 2,06) < 0, используют β=1/3; если (log ( $\sqrt{Ca}/Na$ ) + 2,06) > 0, используют β=4/3; если полученная температура T >100 °C, то температура пересчитывается по формуле (2.6), где β=1/3.

Глубины циркуляции были рассчитаны с помощью формулы (2.7) (Li and Li, 2010). $h = (t_{\rm глуб.} - t_0) \, / \, g \tag{2.7}$ 

где h – глубина циркуляции; t<sub>глуб</sub> – базовая температура; t<sub>0</sub> – среднегодовая локальная температура; g – геотермальный градиент. Среднегодовая температура для провинции Цзянси составляет 18,8 °C, геотермальный градиент – 26 °C/км (Wan, 2012).

Высотное положение области питания оценено согласно уравнениям зависимости изотопного состава воды от высоты над уровнем моря (2.8-2.9) (Sun and Li, 2001; Chen, 2008).

$$\delta D = -25,11 - 0,047 H \tag{2.8}$$

$$\delta^{18}O = -4,82 - 0,0032H \tag{2.9}$$

где Н – высота над уровнем моря в м.

## ГЛАВА 3. ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ

#### 3.1. Общие сведения о природных условиях района исследования

Провинция Цзянси расположена в юго-восточной части Китая, в среднем и нижнем течении самой большой в Евразии р. Янцзы в южном направлении от неё. Общая площадь территории провинции составляет 170,5 тыс. км<sup>2</sup>, протяжённость в направлении с севера на юг составляет приблизительно 650 км, в направлении с востока на запад – 500 км. На

востоке граничит с провинциями Чжэцзян, Фуцзянь, на юге – с провинцией Гуандун, на западе – с провинцией Хуньань, на севере – с провинциями Хубей и Аньхуэй (Рисунок 3.1). Административным центром является город Наньчан, расположенный на реке Ганьцзян и крупнейшего вблизи озера провинции Поянху (Geological memories..., 1984). Население провинции, по данным за 2017 г., 46,22 составляет около млн. человек. Самым густонаселённым административным районом является район Ганьчжоу, расположенный на юге провинции (Jiangxi Statistical yearbook..., 2017).



**Рисунок 3.1** – Карта-схема расположения родников термальных вод провинции Цзянси

Район исследований

характеризуется влажным субтропическим климатом с достаточным количеством солнечного света и изобилием осадков. Среднегодовая температура составляет около 18,8 °C, средняя температура января варьирует от 3 до 9 °C, июля – 27 до 30 °C. Годовое

количество осадков составляет 1216-2174 мм. Осадки выпадают в виде дождей, большая часть которых приходится на период май-сентябрь, наиболее дождливым из которых в период сентябрь 2018 по сентябрь 2019 гг. был август (150 мм). Наименьшее количество осадков приходится на период октябрь-март, где наиболее засушливыми месяцами являются январь и февраль (World weather online). Как правило, наибольшее количество осадков приходится на горные районы, южную и восточную части провинции (Jiangxi Statistical yearbook..., 2017).

Рельеф провинции представлен в основном горной и холмистой местностью. Горы составляют 36 % всей территории, 42 % территории приходится на холмистую местность,

22 % оставшиеся составляют курганы, равнины (Рисунок 3.2). Южная часть провинции разнообразием характеризуется холмов и горных цепей, в то время как центральная и северная части более пологие с наиболее низкими значениями абсолютных отметок и представляют собой равнинную местность. Среднее значение абсолютных отметок составляет 1000 м над уровнем моря, за редким исключением высота достигает 2200 м над уровнем моря (Geological memories..., 1984; Jiangxi Statistical yearbook..., 2017).

Уклон рельефа устремлён в

направлении с юга на север, в

114°E 116°E 118°E -30°N 30°N N 28°N 28°N-Условные обозначения Река Озеро 26°N -26°N Абсол. отм., м 2200 32 0 20 40 80 120 160 114°E 116°E 118°E



сторону оз. Поянху, расположенного в пределах территории с крайне низкими абсолютными отметками. Минимальное значение абсолютных отметок составляет 32 м над уровнем моря (Li and Zhang, 2011). В восточной и северо-восточной части территории провинции, вдоль границ с провинциями Фуцзянь и Чжэцзян, простираются горы Уишань, являющиеся объектом Всемирного культурного наследия, и горы Хуайюйшань,

известные своими крупнейшими запасами меди. В южной части по границе между провинциями Цзянси и Гуандун простираются горы Даюйшань и Цзюляньшань, которые известны также как «столица вольфрама». С запада рассматриваемая провинция ограничена горными цепями Лосяошань, которые отмечены максимальной абсолютной отметкой, приходящейся на гору Цзинган. В северо-западной части на границе с провинцией Хубэй простираются горы Муфушань и Цзюлиншань (Geological memories..., 1984; Jiangxi Statistical yearbook..., 2017).

На территории провинции Цзянси распространено порядка 2400 больших и малых рек, большинство из которых приурочено к водосборному бассейну оз. Поянху. Общая протяжённость рек составляет около 18 400 км (Jiangxi Statistical yearbook..., 2017). Крупным озером является оз. Поянху, относящееся к бассейну р. Янцзы. Площадь водосборного бассейна озера составляет 162 220 км<sup>2</sup>, среднегодовой сток которого достигает порядка 149 400 млн. м<sup>3</sup> (Dong, 2010). Большая часть среднегодового стока приходится на наиболее крупные реки провинции: рр. Ганьцзян, Фухэ, Синьцзян, Сюшуй и Жаохэ, характеристики которых приведены в таблице 3.1 (Liu et al., 2011).

**Таблица 3.1** – Характеристики наиболее крупных рек провинции Цзянси (Liu et al., 2011)

Название	Гидрологическая	Площадь	Линиа реки км	Годовой сток,
реки	станция	бассейна, км <sup>2</sup>	длина реки, км	10 <sup>8</sup> м <sup>3</sup>
Ганьцзян	Вайчжоу	80948	751	678,9
Фухэ	Лицзяду	15811	349	126,2
Синьцзян	Мейган	15535	312	177,5
Сюшуй	Цюцзин	9914	148	88,4
Жаохэ	Хушань	6374	313	70,8

Истоки рек расположены в пределах горного обрамления в западной, южной и восточной частях провинции, при этом гидравлический градиент снижается по направлению течения рек от горных районов к равнинам, где расположено оз. Поянху (Ye et al., 2013). В связи с особенностями климата рассматриваемой территории, сток рек в течение года распределён неравномерно. Согласно данным наблюдений (Liu et al., 2011) сток достигает своих максимальных значений на протяжении дождливого сезона, составляющих порядка 70 % от годового объёма стока. Минимальные расходы воды в реках приходятся на период с августа по февраль. Уровень воды в оз. Поянху в течение года также меняется в диапазоне от 9,8 до 15,4 м, составляя при этом в среднем 12,9 м (Wu et al., 2011).

#### 3.2. Геологические условия

Территория провинции Цзянси характеризуется проявлением горных пород практически всех геологических возрастов, за исключением архея, нижнего протерозоя и нижнего девона (Рисунок 3.3). В наибольшей степени в регионе распространены горные породы мезозойского и палеозойского возраста. Последние представлены известняками, туффитами, сланцами, доломитами, конгломератами, мергелями, которые распространены преимущественно на юге провинции. Также выявлены угленосные толщи, в частности углеродосодержащие сланцы. Средне-девонские и верхнепротерозойские породы представлены известняком, доломитовым известняком, алевролитами, конгломератами, обнаружены вкрапления угольного сланца в песке и железорудные прослойки. Кроме этого, преимущественно в центральной и северной частях провинции распространены протерозойские породы, представленные в основном известняком, алевролитами, конгломератами, песчаником, сланцами, также выявлены железорудные прослойки.

В отличие от палеозойских, породы мезозоя распространены повсеместно и представлены в основном красноцветными песчаниками, алевролитами, аргиллитами, конгломератами, известняками юрского возраста. Горные породы верхне-мелового и верхне-юрского возрастов сложены песчаниками, конгломератами, алевролитами и аргиллитами. В верхнем отделе триаса имеются прослои углеродсодержащих аргиллитов и углей, а в отложениях нижнего мела встречаются прослои базальтов и туфов, что свидетельствует о наличии в это время тектонической активизации в регионе и проявлении вулканизма.

Главными интрузивными породами провинции являются граниты юрского возраста, которые пользуются широким распространением, особенно в южной и юго-западной частях провинции. Граниты юрского возраста включают В себя наиболее распространённый биотитовый гранит, калигранит и монцогранит, обладающие среднеи крупнозернистой текстурой с ярко выраженными кристаллами доминирующего калиевого полевого шпата, в меньшей степени плагиоклаза и кварца. В целом парагенетическая ассоциация представлена КПШ, плагиоклазом, кварцем, биотитом и мусковитом. Основными изменениями, которым были подвержены граниты, являются калишпатизация, альбитизация и мусковитизация (Geological memoirs..., 1984).



Рисунок 3.3 – Геологические условия распространения термальных вод провинции

Цзянси (The geological map..., 1996)

Кроме этого, среди магматических пород обнаружены проявления верхнепротерозойских основных пород и перидотита, девонские и каменноугольные диориты, а также габбро юрского возраста (Рисунок 3.3) (Geological memories..., 1984; Zhou, 1996).

Провинция Цзянси расположена в пределах двух основных многослойных и неоднородных тектонических структур. Северная часть провинции принадлежит юговосточной окраине Янцзынской параплатформы, центральная и южная части - Южной китайской складчатой системе (Рисунок 3.4.). В период мезо- и неопротерозойской эры северная часть провинции была сжата и поднята под действием тектонических движений И постепенно превратилась В платформу, вошедшую В состав Китайской палеоплатформы. Центральная и южная части провинции также подверглись сжатию и поднятию, способствующих геосинклинальному развитию территории, и переходят к стадии образования платформенной структуры под действием тектонических движений более позднего кембрийского периода. В целом возраст Янцзынской параплатформы датируется 1700-2970, а Южной китайской складчатой системы – 443-542 млн. лет (Geological memories..., 1984; Zhou, 1996).

Геологическая активизация территории Цзянси привела К образованию многоуровневых сложных структур, разбитых многочисленными разломами, которые подразделяются на глубинные, крупные и малые. Глубинные разломы начали развиваться на поздней стадии формирования платформы и обрели современный облик в период Индо-Китайской и Яньшаньской эпох (от средне-триасового до верхне-юрского периодов). Сами разломы характеризуются весьма масштабными размерами, достигающими нескольких сотен километров вдоль линии простирания, и зачастую представляют собой границы структурных регионов различного порядка. Помимо этого, глубинные разломы контролируют гранитный, мигматитовые и вулканические пояса, в некоторых местах сложены основными или ультраосновными породами, оказывают существенное влияние на облик региональных осадочных пород и влияют на геотермальный режим и распространение термальных родников.

Исследования показывают (Zhou, 1996), что значения теплового потока в более древних и в тектоническом отношении стабильных областях платформы ниже и более однородны, чем в молодых орогенных поясах и рифтовых зонах, т.е. чем моложе тектонические единицы и чем сильнее активность структур, тем выше значения теплового потока. В связи с тем, что северная часть провинции Цзянси принадлежит к Янцзынской

параплатформе, которая является устойчивым массивом, а центральная и южная её части к Южно-Китайской складчатой системе, являющейся активной структурой, значения теплового потока в первой структуре ниже, чем в последней и составляют от 57,8 до 82,1 мВт/м<sup>2</sup>, при среднем значении 70,5 мВт/м<sup>2</sup>.





По ориентации простирания среди глубинных разломов выделяются четыре основные группы: глубинные разломы широтного простирания, в направлении с востока на запад, приурочены, в основном, к Янцзынской параплатформе; глубинные разломы,

простирающиеся с северо-востока в направлении восточнее северо-востока, главным образом относящиеся к центральной и южной частям провинции Цзянси; глубинные разломы северо-северо-восточного и меридианного простирания, расположенные, преимущественно, в центральной и южной частях провинции; глубинные разломы северо-западного простирания, главным образом расположенные на северо-востоке и на юге центральной части провинции Цзянси. Крупные разломы также являются относительно масштабными, частично оказывают определённое влияние на осадочные отложения и контролируют малый магматический пояс и рудные залежи. Малые разломы являются наименьшими по размерам, достигают десятков километров вдоль линии простирания и оказывают определённое влияние на распространение интрузивных пород (Geological memories..., 1984; Zhou, 1996).

В некоторых работах (Sun et al., 2007; Chen, 2008) отмечена сейсмическая активность в регионе. В частности, в течение последних нескольких десятилетий в юговосточной части провинции были зарегистрированы несколько малых и средних по масштабу землетрясений, являющимися результатом активности одного из крупных глубинных разломов Хуйцзин-Сюньу. При этом, разломы в восточной части провинции вполне стабильны, тектонических движений зафиксировано не было.

#### 3.3. Гидрогеологические условия

Провинция Цзянси приурочена к Янцзыйскому гидрогеологическому району, относящемуся к гидрогеологической области бассейна Тихого океана. В пределах района выделяется 13 артезианских бассейнов. Территория провинции расположена в пределах Восточно-Хэньянского, Наньчанского, Средне-Ганьцзянского, Восточно-Наньчанского, Сюйцзянского, Хэньянский и Верхне-Ганьцзянского артезианских бассейнов (Рисунок 3.5). Упомянутые бассейны располагаются в крайней восточной части гидрогеологического района (Гидрогеология Азии..., 1974).

Подземные воды во внешних областях перечисленных бассейнов формируются в зоне экзогенной трещиноватости пород и зонах разрывных нарушений, а в известняках, в том числе и в карстовых полостях. Сильно водообильными являются зоны контактов осадочно-метаморфических и интрузивных образований (Рисунок 3.6). С одной стороны, такие зоны контактов представлены протерозойскими сланцами, прорванными

гранитами, где на значительной глубине встречены напорные самоизливающиеся воды. последних в основном не превышает 0,2 г/л Минерализация И является гидрокарбонатного кальциево-натриевого состава. С другой стороны, к таким зонам также относятся известняки докембрийского возраста, прорываемые гранитами, и характеризующие выходами достаточно мощных родников кислых подземных вод с преобладанием сульфат-иона в составе. Наиболее водообильными во внешних областях питания бассейнов являются закарстованные и трещиноватые палеозойские и триасовые известняки. Дебиты родников, выходящих из карстовых пещер и трещин, составляют 10 л/с, а в некоторых местах, достигают 200 л/с. По химическому составу вода этих пресная, гидрокарбонатная и гидрокарбонатно-сульфатная кальциевородников магниевая. Четвертичные отложения характеризуются наиболее водообильными аллювиальными образованиями речных долин, аккумулирующие значительные ресурсы подземных вод (Гидрогеология Азии..., 1974).



Рисунок 3.5 – Схема гидрогеологического районирования провинции Цзянси (Гидрогеология Азии..., 1974)

Во внутренних областях питания воды распространены в толще песчаноглинистых и эффузивных пород мезозойского и палеогенового возраста. В Наньчанском артезианском бассейне глубина погружения фундамента во впадинах весьма значительна и мощность мезозойских и кайнозойских образований достигает нескольких километров. Четвертичные отложения внутренних областей питания бассейнов характеризуются неоднородным составом в разрезе и по простиранию, что и обуславливает их неравномерную водообильность и наличие на ряду с грунтовыми водами, напорных вод (Гидрогеология Азии..., 1974).

Ресурсы подземных вод артезианских бассейнов формируются главным образом за счёт инфильтрации атмосферных осадков и поверхностного стока. Ввиду ограждённых дамбами р. Янцзы и других рек, уровень воды постоянно находится выше окружающей местности, поэтому питание подземных вод поверхностными происходит не только в период паводков, но и в течение всего года.

Наряду с другими регионами Китая, провинция Цзянси характеризуется широким распространением термальных вод. В пределах её территории выявлено около 96 родников терм, различных по химическому и газовому составу, которые активно используются населением как в качестве источника энергии, так и в бальнеологических целях. Глубокие подземные воды бассейнов, в частности термальные воды, разгружаются по зонам разломов и через литологические окна. Подземные воды активного и частично замедленного водообмена разгружаются при помощи речной сети и озёр. В целом исследуемая территория высоко обеспечена пресными подземными водами, мощность водоносных горизонтов составляет не менее 400-500 м (Гидрогеология Азии..., 1974).

Термальные воды провинции Цзянси формируются в основном в трещинных водовмещающих коллекторах на контакте интрузивных и метаморфических пород, а также на контакте трещинных интрузивных, порово-трещинных и обломочных алюмосиликатных и карбонатных пород (Рисунок 3.6).



**Рисунок 3.6** – Гидрогеологические условия распространения термальных вод провинции Цзянси (The hydrogeological map..., 2013)

## ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ

### 4.1. Химический состав

#### 4.1.1. Типизация термальных вод

Результаты полевых и лабораторных исследований показали, что опробованные термальные родники отличаются по физико-химическим характеристикам. В целом температура термальных вод провинции Цзянси варьирует от 25 до 83 °C. Величина общей минерализации составляет от 259 мг/л до 4 г/л, при этом значения величины pH изменяются от 6,3 до 9,3. Химические типы вод разнообразны от HCO<sub>3</sub>-Ca до SO<sub>4</sub>-Na. Такое разнообразие химического состава вод определяет необходимость их типизации и селективного рассмотрения. Основными классификационными признаками являются такие параметры как pH и газовый состав.

По кислотно-щелочным свойствам рассматриваемые воды можно разделить на термы с pH < 8 и с pH > 8, среда которых, согласно классификации (Шварцев, 1996), в первом случае изменяется от слабокислой до слабощелочной, во втором – является щелочной. Выделенные группы также отличаются и по наличию в них свободной углекислоты. Щелочные термальные воды чётко обособляются от группы терм с pH < 8. Концентрации свободной углекислоты в щелочных термах находятся ниже предела определения (<1 мг/л). Содержание свободной углекислоты в слабокислых и слабощелочных термальных водах варьирует в широком диапазоне от 8 до 1263 мг/л.

Кроме этого, согласно полученным раннее данным (Sun et al., 2007; Zhou and Zhang, 2001 и др.), среди термальных вод провинции Цзянси можно выявить различия и по газовому составу. Для группы терм с pH > 8 и концентрациями растворённого CO<sub>2</sub> менее 1 мг/л характерно наибольшее содержание N<sub>2</sub> (более 90 об, %) в газовой фазе (Sun et al., 2007), что позволяет отнести данную группу к азотным термам.

В некоторых родниках группы терм с pH < 8 и высокими концентрациями свободной углекислоты доминирующим в газовом составе является  $CO_2$  (более 95 об. %) (Zhou and Zhang, 2001). Однако, появляется некоторая сложность в названии вод рассматриваемой группы. Среди них чётко выделяются воды с концентрациями

растворённой CO<sub>2</sub> более 500 мг/л, что, в соответствии с ГОСТ Р 54316-2011, позволяет отнести их к категории углекислых вод. В остальных родниках группы слабокислых и слабощелочных терм растворённая углекислота содержится в меньшем количестве (8-250 мг/л), и данные по газовому составу для некоторых родников отсутствуют. Однако, парциальное давление CO<sub>2</sub> группы слабокислых и слабощелочных терм варьирует от 0,74  $\times$  10<sup>-3</sup> до 1460,28  $\times$  10<sup>-3</sup> атм., что превышает P<sub>CO2</sub> в атмосфере, составляющее 10<sup>-3.5</sup> бар или 0,4×10<sup>-3</sup> атм. (Garrels, 1960). Парциальное давление CO<sub>2</sub> рассматриваемой группы значительно отличается от P<sub>CO2</sub> азотных терм, которое не превышает P<sub>CO2</sub> в атмосфере и составляет 0,03 до 0,3  $\times$  10<sup>-3</sup> атм. Следовательно, группу слабокислых и слабощелочных терм с P<sub>CO2</sub> выше, чем в атмосфере, можно назвать «термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub>». В этой связи, парциальное давление CO<sub>2</sub> является дополнительным параметром для классификации терм рассматриваемого региона.

Таким образом, исследуемые термальные родники провинции Цзянси можно классифицировать по совокупности следующих параметров: pH, газовый состав и P<sub>CO2</sub>. В этой связи, термальные воды рассматриваемого региона подразделяются на две основные группы: 1) азотные термальные воды; 2) термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> (Таблица 4.1).

	Название группы		
Параметр	Азотные термальные воды	Термальные воды с повышенным СО <sub>2</sub>	
Кислотно-щелочные свойства	pH > 8	pH < 8	
Парциальное давление СО <sub>2</sub>	< CO <sub>2(atm.)</sub>	> СО <sub>2(атм.)</sub>	
Преобладающий газ	N2	$CO_2$	

Таблица 4.1 – Схема подразделения термальных вод провинции Цзянси

В локализации выделенных типов вод не отмечается их явной обособленности друг от друга. Азотные термальные воды в основном сосредоточены вдоль западной границы провинции Цзянси в пределах горных цепей Даюйшань, Цзюляньшань Лосяошань и Лушань в направлении с юга на север (Рисунок 3.1). Термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> распространены преимущественно в юго-восточной части провинции, где обнаружено порядка 10 родников. Также выходы термальных вод рассматриваемой группы наблюдаются в центральной и западной частях провинции. Расстояние между выходами на поверхность азотных терм и термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> составляет порядка 5-50 км (Рисунок 3.1).

Термальные воды широко распространены вдоль глубинных разломов. При этом азотные термы и термальные воды с повышенным СО<sub>2</sub> приурочены к разломам разных структур. Азотные термы чаще приурочены к разломам, развитым в пределах Янцзынской параплатформы в северо-западном направлении (Рисунок 3.3, участки 1-3, 7). Кроме этого, проявления этих терм выявлены также в пределах Южно-китайской складчатой системы, однако, разломы достаточно стабильны, а сейсмическая активность в районе не регистрировалась. В геологическом отношении выходы азотных терм приурочены преимущественно к гранитам и монцонитовым гранитам юрского возраста, в меньшей степени к миаролитам поздне-протерозойского периода, а также гранитоидам ранне-каледонской эпохи (С-О) и палеозойской эры (С-D). Термальные воды с повышенным СО<sub>2</sub>, распространены преимущественно в пределах Южной китайской складчатой системы (Рисунок 3.3, участки 4-6), которая характеризуется повышенной сейсмической активностью. Наряду с этим, отмечены проявления терм с повышенным СО<sub>2</sub> рядом с выходами азотных термальных вод (Рисунок 3.3, родники 17-4, 17-5, 15-6) как в пределах Янцзынской параплатформы, так и в пределах Южной китайской складчатой системы. Термальные воды с повышенным СО<sub>2</sub> приурочены к магматическим породам, которые представлены гранитами преимущественно юрского периода и ранекаледонской эпохи (С-О), а также поздне-протерозойскими миаролитами. Наряду с магматическими породами, выходы углекислых терм также приурочены к метаморфическим породам верхне-мелового, верхне-юрского, средне-кембрийского и поздне-протерозойского периодов (Geological memoirs..., 1984).

В гидрогеологическом отношении, азотные термальные воды распространены в пределах Наньчанского, Верхне-Ганьцзянского, Средне-Ганьцзянского и Восточно-Хэньянского артезианских бассейнов. Выходы азотных термальных вод выявлены в пределах трещинных водовмещающих коллекторов интрузивных пород, представленных гранитами. Местами выходы терм наблюдаются на контакте трещинных водовмещающих коллекторов интрузивных и метаморфических пород кембрийского и позднепротерозойского возраста, водообильность которых оценивается как слабая, удельный дебит по скважинам составляет менее 0,1 л/с. Проявления термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> обнаружены в пределах Восточно-Наньчанского, Сюйцзянского, Верхне-
Ганьцзянского и Восточно-Хэньянского артезианских бассейнов и относятся как к трещинным водовмещающим коллекторам гранитов, так и метаморфических пород поздне-протерозойского возраста. Кроме этого, некоторые родники рассматриваемой группы терм приурочены к водовмещающим коллекторам рыхлых пород мелового возраста и в пределах карбонатных пород с примесью алюмосиликатов юрского и триасового периодов. Водовмещающие коллекторы меловых рыхлых пород обладают слабой водообильностью (менее 0,1 л/с), карбонатные породы с примесью алюмосиликатных пород юрского возраста – сильной водообильностью (от 1 до 10 л/с), триасового возраста средней водообильностью (от 0,1 до 1 л/с) (The hydrogeological map..., 2013).

## 4.1.2. Макрокомпонентный состав азотных терм

Результаты анализа химического состава азотных термальных вод, значения величины pH, Eh и температура представлены в таблице 4.2. Температура терм изменяется от 27 до 83 °C, среднее значение достигает 59 °C. В соответствии с классификацией Н.И. Толстихина (Крайнов и др., 2012) воды относятся к разряду тёплых и горячих терм.

Номер	Т	nH	Eh	$M^1$	CO3 <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> -	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>	Cŀ	Na <sup>+</sup>	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	<b>K</b> <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	F-	Pco <sub>2</sub>
родника	°C	pm	мВ					N	пг/л						10 <sup>-3</sup> атм.
17-2	27	9,05	-257	259	10,8	114	19	4,6	62	6,3	0,04	0,9	35	6,1	0,30
17-8	59	8,97	-370	269	30,0	87	23	4,9	73	6,0	0,01	2,8	32	10,8	0,05
15-7	38	8,70	-278	324	12,2	127	17	6,2	72	3,8	0,02	2,0	68	15,6	0,30
15-9	82	8,50	-317	376	6,9	131	18	4,3	76	4,2	0,05	5,1	116	14,6	0,07
L-5 <sup>2</sup>	69	8,61	-306	377	8,0	174	13	5,0	89	2,1	0,15	1,7	70	14,0	0,12
$L-2^2$	65	8,78	-302	410	11,0	174	13	5,1	96	2,7	0,69	2,7	90	15,0	0,10
L-3 <sup>2</sup>	65	8,62	-302	409	8,3	186	11	5,4	110	1,9	0,10	1,6	70	15,0	0,15
L-1 <sup>2</sup>	71	8,60	-307	423	8,6	186	14	5,5	110	1,7	0,10	2,1	80	15,0	0,11
17-7	55	9,02	-248	276	14,4	53	55	1,5	55	5,1	0,05	2,7	86	2,8	0,03
15-10	41	9,25	-281	380	30,5	67	56	6,0	90	2,4	0,03	3,1	110	14,6	0,07
17-6	54	8,72	-271	369	3,6	77	104	6,7	83	8,1	0,05	2,7	78	5,7	0,09
15-8	83	8,50	-318	361	18,3	80	44	3,9	59	6,4	0,14	4,5	134	10,3	0,05
Мин.	27	8,50	-370	259	3,6	53	11	1,5	55	1,7	0,01	0,9	32	2,8	0,03
Макс.	83	9,25	-248	423	30,5	186	104	6,7	110	8,1	0,69	5,1	134	15,6	0,30
Сред.	59	8,78	-296	353	13,6	121	32	4,9	81	4,2	0,12	2,6	81	11,6	0,12

Таблица 4.2 – Химический состав азотных термальных вод провинции Цзянси

 $^{1}$  М – величина общей минерализации;  $^{2}$  заимствованные данные (Sun et al., 2010).

Азотные термы характеризуются восстановительной обстановкой, Eh изменяется от -370 до -248 мB, и низкой величиной общей минерализации, значения которой не превышают 0,5 г/л. Согласно классификации (Шварцев, 1996), по величине общей

минерализации рассматриваемые термы умеренно пресные, соленость варьирует достаточно В узком диапазоне от 259 до 423 мг/л, среднее значение составляет 353 мг/л (Таблица 4.2). При столь низкой минерализации величина pН изменяется от 8,50 до 9,25, при среднем значении 8,78, что по кислотно-щелочным свойствам позволяет отнести данную группу терм к щелочным (Шварцев, 1996). Связь между солёностью и рН прослеживается слабо, однако общая





тенденция такова, что pH терм уменьшается по мере роста минерализации (Рисунок 4.1). Низкая минерализация и высокая щёлочность азотных терм является весьма нетипичным явлением для большинства природных вод (Шварцев, 1998), но характерным для данного типа терм других регионов (Барабанов, Дислер, 1968; Басков, Суриков, 1989; Gemici and Feliz, 2001; Чудаев, 2003; Gallois, 2007; Mottl et al., 2011; Лаврушин, 2012; Плюснин и др., 2013; Ármannsson, 2016 и другие).

Кроме этого, прослеживается взаимосвязь между температурой, величиной рН и солёностью термальных родников. По мере роста температуры, минерализация азотных термальных вод увеличивается (Рисунок 4.2 а), при этом рН терм уменьшается (Рисунок 4.2 б).

Среди анионов преобладающим является гидрокарбонат-ион, среднее содержание которого составляет 121 мг/л, концентрации  $HCO_3^-$  варьируют от 58 до 186 мг/л. В значительно меньших количествах содержится  $SO_4^{2-}$ , концентрации которого в основном не превышают 25 мг/л, за исключением трёх родников, где содержание  $SO_4^{2-}$  увеличивается до 44-56 мг/л, а в отдельном случае достигает 104 мг/л. По сравнению с

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, концентрации Cl<sup>-</sup> значительно ниже и не превышают 7 мг/л, диапазон вариации составляет 1,5-6,7 мг/л при среднем значении 4,9 мг/л.



Рисунок 4.2 – Связь солёности (а) и pH (б) с температурой азотных термальных вод провинции Цзянси

Среди катионов доминирующим является Na<sup>+</sup>, а содержания Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> весьма низкие. Среднее содержание натрия в азотных термах составляет 81 мг/л, концентрации варьируют от 55 до 110 мг/л. Содержания

Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> значительно ниже и не превышают 8,1 мг/л, 5,1 мг/л и 0,7 мг/л соответственно.

Рост минерализации азотных термальных вод исследуемого региона происходит счёт основном В за карбонатных меньшей степени. И, В сульфатных анионов (Рисунок 4.3). Между суммарным содержанием Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> и солёностью термальных азотных вод прослеживается некоторая связь, а именно уменьшение концентраций этих элементов по мере роста минерализации (Рисунок 4.4 а). Поскольку рост солёности терм



Рисунок 4.3 – Связь минерализации азотных терм с содержанием карбонатных и сульфатных анионов. 1 – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 2 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

осуществляется в основном за счёт карбонатных ионов (Рисунок 4.3), то суммарное содержание  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  уменьшается по мере роста концентраций  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  (Рисунок 4.4 б). Вероятно, снижение концентраций  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обусловлено связыванием их вторичными карбонатными минералами (кальцитом, магнезитом и т.д.), растворимость которых по мере роста температуры уменьшается, а, следовательно, для более горячих азотных терм характерны наименьшие концентрации  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (Плюснин и др., 2013; Шварцев и др., 2015; Shvartsev et al., 2018).



Рисунок 4.4 – Зависимость суммы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> от солёности (а) и суммы карбонатных анионов (б) в азотных термах провинции Цзянси

По химическому составу рассматриваемая группа терм, в соответствии с классификацией С.А. Щукарева, относится к HCO<sub>3</sub>-Na, либо HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na типу, лишь в

единичном случае воды являются SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Na типа (Рисунок 4.5).

Характерной особенностью химического состава азотных термальных вод являются повышенные содержания  $SiO_2$  и F<sup>-</sup>. Концентрации фторид-иона варьируют от 2,8 до 15,6 мг/л. Среднее содержание фтора составляет 11,6 мг/л, что в 2,8 раза выше концентраций  $Ca^{2+}$  и в 97 раз выше  $Mg^{2+}$ . Наиболее высокие концентрации фтора характерны для терм HCO<sub>3</sub>-Na типа (среднее 13,3 мг/л), нежели





для HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na типа (среднее 8,4 мг/л). Концентрации SiO<sub>2</sub> изменяются от 32 до 134 мг/л, среднее значение составляет 81 мг/л, что в 20 и 675 раз больше Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> соответственно.

Следует отметить, что с увеличением концентрации фтора в азотных термах содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> растут (Рисунок 4.6 а), но при этом концентрации Ca<sup>2+</sup> уменьшаются (Рисунок 4.6 б). Кроме этого, наблюдается слабая связь F<sup>-</sup> с pH азотных терм (Рисунок 4.6 в), что также было отмечено ранее в азотных термальных водах Японии (Abe, 1986).



Рисунок 4.6 – Зависимость концентраций карбонатных ионов (а), кальция (б) и рН (в) от содержания фтора в азотных термальных водах провинции Цзянси

Высокие концентрации фтора и кремния являются характерной чертой азотных термальных вод. В основном содержание фтора в азотных термах составляет 10-50 мг/л (Замана, 2000 в; Seelig and Bucher, 2010; Deng et al., 2011; Плюснин и др., 2013; Krunić et al., 2013; Kaasalainen et al., 2015), в некоторых случаях содержание F<sup>-</sup> превышает 100 мг/л (Басков, Суриков, 1989), а в термальных водах Японии достигает 145 мг/л (Кокиbu, 1988). В свою очередь, содержания SiO<sub>2</sub> чаще всего составляют от 30 до 150 мг/л (Кононов, 1983; Басков, Суриков, 1989; Pasvanoğlu, 2013; Alçiçek et al., 2016), в отдельных случаях могут достигать 500-700 мг/л. Например, воды Мутновской геотермальной системы (Камчатка) при температуре 96,1 °C и pH 8,3 содержат SiO<sub>2</sub> в количестве 775 мг/л (Чудаев, 2003).

Результаты предыдущих исследований (Sun et al., 2007) показали, что в газовом составе рассматриваемой группы термальных вод преобладает азот, количество которого варьирует от 95,78 до 99,16 об. % (Таблица 4.3), что позволяет отнести данную группу к азотным термам. Согласно данным (Sun et al., 2014), азот в рассматриваемых водах имеет атмосферное происхождение.

N⁰	N <sub>2</sub>	<b>CO</b> <sub>2</sub>	He	Ar	$H_2$	N⁰	$N_2$	<b>CO</b> <sub>2</sub>	He	Ar	$H_2$
17-2	99,16	0,02	0,12	0,32	0,02	L-3	96,13	3,21	0,61	1,18	0,01
17-8	98,83	0,04	-	-	-	L-1	95,78	3,67	-	-	I
15-7	97,81	0,07	0,84	1,17	0,01	17-7	98,91	0,12	-	-	-
15-9	97,30	0,32	0,29	1,53	0,01	15-10	97,67	0,01	0,26	1,26	0,01
L-5	96,79	0,28	-	-	-	17-6	97,56	0,49	-	-	-
L-2	97,64	0,09	-	-	-	15-8	97,14	0,43	0,25	1,73	0,02
«-» - нет	«-» - нет данных										

**Таблица 4.3** – Газовый состав азотных термальных вод провинции Цзянси, об. % (Sun et al., 2007; Sun et al., 2014)

#### 4.1.3. Макрокомпонентный состав терм с повышенным СО2

Группа термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> существенно отличается от азотных терм по химическому составу. Рассматриваемая группа является более кислой, более минерализованной и характеризуется наличием свободной углекислоты (Таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Химический состав термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> провинции Цзянси

Номер	Т	nH	Eh	<b>M</b> <sup>1</sup>	<b>CO</b> <sub>2</sub>	HCO3 <sup>-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	Cl	$Na^+$	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	<b>K</b> <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	F-	Pco <sub>2</sub>
родника	°C	рп	мВ					N	иг/л						10 <sup>-3</sup> атм.
15-3	58	7,77	289	987	16	98	465	16,9	221	39,0	0,15	19,5	118	9,6	0,7
15-5	72	7,53	301	363	16	146	26	7,1	71	12,2	0,07	3,7	83	14,3	1,0
<b>H-4</b> <sup>2</sup>	73	7,30	302	299	9	106	17	8,5	72	9,9	0,09	3,1	81	1,6	1,2
15-2-2	53	7,64	285	337	18	140	50	2,1	12	61,8	2,89	6,6	57	4,6	2,5
15-2-1	41	6,91	274	286	19	127	38	2,7	9	51,0	3,00	6,0	45	4,7	18,0
15-5-1	71	7,50	301	349	11	146	23	6,4	70	12,4	0,05	2,7	77	11,7	19,4
17-4	29	7,39	254	356	11	229	27	2,0	4	64,9	10,90	0,8	18	0,5	27,0
17-5	32	7,35	282	450	8	320	6	3,4	2	89,0	13,10	0,6	16	0,1	33,5
15-6	43	6,86	276	521	39	250	25	5,0	91	24,5	0,50	8,3	107	9,4	34,1
<b>H-7</b> <sup>2</sup>	44	6,63	277	718	250	277	115	28,7	154	52,3	0,33	6,8	82	1,9	52,5
H-3 <sup>2</sup>	37	6,74	271	460	22	217	27	8,5	94	29,1	0,09	4,4	78	1,7	54,4
15-4	55	6,78	287	3113	195	1820	257	35,5	703	90,0	6,10	43,0	151	7,2	123,6
$H-2^2$	48	6,67	280	2815	725	1004	765	70,2	679	117,1	10,95	71,8	94	2,9	125,0
<b>H-6</b> <sup>2</sup>	48	6,77	280	2770	722	1428	300	35,1	711	107,8	6,74	43,2	135	3,2	150,4
15-1	36	6,30	270	1251	245	744	43	10,8	132	130,0	15,50	91,0	80	4,9	373,1
H-1 <sup>2</sup>	25	6,52	260	3332	1263	1886	325	81,2	699	138,5	15,37	84,6	99	2,9	1379,4
H-5 <sup>2</sup>	27	6,50	262	3870	547	2253	350	50,7	970	106,9	10,42	82,0	43	3,6	1460,3
Мин.	25	6,30	254	286	8	<b>98</b>	6	2,0	2	9,9	0,05	0,6	16	0,1	0,7
Макс.	73	7,77	302	3870	1263	2253	765	81,2	<b>970</b>	138,5	15,50	91,0	151	14,3	1460,3
Сред.	47	7,01	280	1310	242	658	168	22,0	276	66,8	5,66	28,1	80	5,0	226,8

<sup>1</sup> М – величина общей минерализации; <sup>2</sup> заимствованные данные (Sun et al., 2010)

Температура термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> изменяется от 25 до 73 °C. Рассматриваемые воды умеренно пресные, собственно пресные и слабосолоноватые (Шварцев, 1996), величина общей минерализации варьирует в широком диапазоне от 286 до 3870 мг/л, среднее значение составляет 1310 мг/л. При этом кислотно-щелочные свойства термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> изменяются от слабокислых до слабощелочных. Значения величины pH находятся в диапазоне от 6,30 до 7,77, среднее значение составляет 7,01. Термы рассматриваемой группы характеризуются окислительной обстановкой. Значения Eh изменяются от 254 до 302 мB, среднее значение 280 мB (Таблица 4.4).

Содержание свободной углекислоты в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> варьирует от 8 до 1263 мг/л. Анионный состав характеризуется преобладанием гидрокарбонат-иона, однако в некоторых случаях доминирующим является сульфат-ион. Концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> варьируют от 98 до 2253 мг/л, среднее значение составляет 658 мг/л. Содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> несколько ниже HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и составляет в пределах 6-765 мг/л, при среднем значении 168 мг/л. Концентрации Cl<sup>-</sup>, по сравнению с HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, значительно ниже и составляют 2-81 мг/л, среднее значение 22 мг/л. Среди катионов в основном доминирует

Na<sup>+</sup>, однако встречаются родники с преобладанием Ca<sup>2+</sup>. Концентрации Na<sup>+</sup> изменяются от 2 до 970 мг/л, среднее значение составляет 276 мг/л. Содержание Ca<sup>2+</sup> несколько ниже и варьирует от 10 до 139 мг/л при среднем значении 67 мг/л. Концентрации Mg<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> изменяются соответственно от 0,05 до 15,5 мг/л и от 0,6 и до 91 мг/л.

По химическому составу термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> относятся в основном к HCO<sub>3</sub>-Na типу, однако также наблюдаются HCO<sub>3</sub>-Ca, HCO<sub>3</sub>-Na-Ca, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-N (Рисунок 4.7).



Рисунок 4.7 – Химические типы термальных вод с повышенным содержанием CO<sub>2</sub> провинции Цзянси

HCO<sub>3</sub>-Ca, HCO<sub>3</sub>-Na-Ca, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na-Ca, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Ca и SO<sub>4</sub>-Na (Рисунок 4.7).

Анализ особенностей химического состава термальных вод с повышенным  $CO_2$  показал, что с увеличением  $P_{CO_2}$  минерализация термальных вод растёт (Рисунок 4.8 а), но понижается их pH (Рисунок 4.8 б). Связь непосредственно между солёностью и pH выражена не явно.



Рисунок 4.8 – Связь солёности (а) и pH (б) термальных вод с парциальным давлением CO<sub>2</sub>

Выявленная взаимосвязь обусловлена тем, что рост  $P_{CO_2}$  ускоряет процесс растворения алюмосиликатов термальными водами, следствием чего является аккумуляция химических элементов в растворе, а соответственно и увеличение минерализации. Для родников с наименьшими значениями  $P_{CO_2}$  характерны большие значения величины pH. C учётом того (Kazuba et al., 2013; Shvartsev et al.,2018), что растворимость CO<sub>2</sub> с ростом температуры уменьшается, то более горячие воды оказываются менее солёными, но более щелочными (Рисунок 4.9).



Рисунок 4.9 – Зависимость минерализации (а) и pH (б) термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> провинции Цзянси от их температуры

Кроме этого, выявлена взаимосвязь солёности термальных вод с повышенным  $CO_2$  от содержания  $HCO_3^-$ . Минерализация вод увеличивается по мере накопления гидрокарбоната (Рисунок 4.10 а). При этом, концентрации  $HCO_3^-$  уменьшаются с увеличением рН терм (Рисунок 4.10 б), поэтому более щелочные термы, с низким  $P_{CO_2}$  не только менее минерализованные, но и содержат меньшее количество  $HCO_3^-$ .

Термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> также характеризуются высокими концентрациями кремния. Содержание SiO<sub>2</sub> варьирует от 16 до 151 мг/л, среднее значение составляет 80 мг/л. Однако концентрации фтора весьма низкие и значительно меньше, чем в азотных термах. Содержание  $F^-$  изменяется преимущественно в диапазоне от 0,1 до 9,6 мг/л, исключение составляют родники 15-5 и 15-5-1, где концентрации фтора достигают 14,3 и 11,7 мг/л соответственно. Данные родники расположены на расстоянии менее 50 м друг от друга вполне вероятно высокие концентрации фтора связаны с особенностями его накопления в сложившихся условиях высоких температур.



Рисунок 4.10 – Зависимость содержания гидрокарбонат-иона от минерализации (а) и рН (б) термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> провинции Цзянси

Согласно полученным ранее данным (Zhou and Zhang, 2001), содержание углекислого газа в рассматриваемых водах варьирует от 96,47 до 99,84 об. %,  $N_2$  составляет порядка 2 об. %, а Ar, He и CH<sub>4</sub> соответственно изменяются от 0,1 до 0,2 об. %, от 0,005 до 0,02 об. % и от 0,04 до 1,86 об. % (Таблица 4.5).

Согласно данным (Sun et al., 2014) значения изотопных соотношений  $\delta^{13}C(CO_2)$  изменяются от -5,50 до -3,49 ‰, что свидетельствует о мантийном и магматическом генезисе CO<sub>2</sub> (Галимов, 1968). Такие значения  $\delta^{13}C(CO_2)$  преимущественно характерны

для родников юго-восточной части провинции, где отмечается повышенная сейсмическая активность. Изотопное соотношение  $\delta^{13}C(CO_2)$  для родников восточной и центральной частей провинции варьирует от -23,7 до -12,6 ‰, что свидетельствует об органическом происхождении поступающего в систему CO<sub>2</sub> (Chen, 2008).

N⁰	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	He	Ar	CH <sub>4</sub>	N₂	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	He	Ar	CH <sub>4</sub>
H-1	_	99,84	0,0047	0,115	0,04	H-5	2,01	96,47	0,0234	0,211	1,28
H-2	-	97,96	0,0016	0,117	1,86	H-6	1,91	97,92	0,0137	0,095	0,06
«-» - нет	«-» - нет данных										

Таблица 4.5 – Газовый состав углекислых термальных вод, об. %

#### 4.1.4. Микрокомпонентный состав

Отличия между выделенными группами вод проявляется и в поведении микрокомпонентов, что во многом обусловлено особенностями геохимической обстановкой и условиями их формирования (Таблица 4.6). Распространённость микрокомпонентов в термальных водах провинции Цзянси представлена в таблице 4.6.

На рисунке 4.11 наглядно продемонстрировано распределение средних содержаний микрокомпонентов в азотных термах и термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>, из которого видно, что первые характеризуются повышенными концентрациями Ga, Hg, As, W, B, Cs, Mo, Ta, Ag, Sb, Al, Cd, Ge, Li и Th по сравнению со вторыми, а концентрации остальных микроэлементов значительно ниже (Рисунок 4.11).



Fe Al Sr Br Hg B Mn Zn Ba Ti Li I Cu Cr Ni Pb As Mo Rb V Zr Se U Cs Sb Nb Sn Co Cd Ag Be Ga Th Sc **Рисунок 4.11** – Соотношение средних концентраций микрокомпонентов в термах провинции Цзянси над их средними концентрациями в подземных водах горных областей

Сравнительный анализ концентраций микрокомпонентов в термальных водах провинции Цзянси с их средними концентрациями в подземных водах горных областей (Шварцев, 1998) показал, что в термах исследуемого региона в большей степени накапливаются В, Li, As, Mo, Rb, Cd, Cs, Be, Ga и Sc (Рисунок 4.11). Кроме этого, для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> также характерны более высокие концентрации Sr, Mn, Ba и U относительно подземных вод горных областей. Установленные содержания остальных микроэлементов в термальных водах исследуемого региона весьма низкие и не превышают концентраций, характерных для подземных вод горных областей. Концентрации Ru, Rh, Pd, In, Te, Tm, Re, Os, Ir, Pt, Au находятся ниже предела определения. В этой связи, целесообразно детально рассмотреть закономерности распределения микрокомпонентов, среднее содержание которых в термах выше, чем в подземных водах горных областей.

Из таблицы 4.6 видно, что в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> концентрации некоторых элементов варьируют в пределах нескольких математических порядков, что свидетельствует о неоднородном распределении микрокомпонентов, следовательно и о разнообразных геохимических условиях накопления элементов в рассматриваемых водах. По особенностям геохимических условий среди термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> могут быть выделены 4 группы. К *I группе* относятся термы HCO<sub>3</sub>-Ca типа, характеризующиеся температурой 29-32 °C, pH 7,35-7,39, Eh 254-288 мB, CO<sub>2</sub> 8-11 мг/л и  $P_{CO_2}$  27-33,5·10<sup>-3</sup> атм. Ко *II группе* относятся термы с повышенным содержанием SO4<sup>2-</sup> в составе, т.е. HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Ca и SO<sub>4</sub>-Na типа, для которых характерны температура 38-53 °C, pH 6,91-7,77, Eh 274-289 мB, CO<sub>2</sub> 16-19 мг/л,  $P_{CO_2}$  0,7-18·10<sup>-3</sup> атм. Для *III группы* терм характерны HCO<sub>3</sub>-Na тип, температура 43-72 °C, pH 6,86-7,50, Eh 276-301 мB, CO<sub>2</sub> 11-39 мг/л,  $P_{CO_2}$  1,0-34,1·10<sup>-3</sup> атм. Наконец, к *IV группе* терм с повышенным CO<sub>2</sub> относятся воды HCO<sub>3</sub>-Na и HCO<sub>3</sub>-Ca-Na с максимальным количеством CO<sub>2</sub> (195-245 мг/л), температурой 36-55 °C, pH 6,30-6,78, Eh 270-287 мB и  $P_{CO_2}$  123,6-373,1·10<sup>-3</sup> атм.

Кроме этого, все микрокомпоненты, превышающие среднее содержание в подземных водах горных областей, также были поделены на группы по вероятным миграционным формам в подземных водах, исходя из значений их ионного потенциала и электроотрицательности: катионогенные и анионогенные элементы и элементыкомплексообразователи (Крайнов и др., 2012).

Химический	Азотные те	рмальные во	олы (n = 8)	3) Термальные воды с повышенным CO <sub>2</sub> (n = 16)				
элемент	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean		
Li	127.96	695 74	362.97	1 65	1256.72	330.81		
Be	0.02	0.88	0.40	0.01	24 48	5.57		
B	40.81	387.72	157.36	2.97	135.59	48.67		
Al	10,24	31.95	21.39	2.65	34.48	15.09		
Р	1.47	12.84	7.56	0.39	58.99	11.67		
Sc	0.52	1.95	1.14	0.50	1.60	0.86		
Ti	0,35	1,08	0,71	0,49	1,98	0,82		
V	0,01	0,54	0,13	0,03	1,45	0,39		
Cr	0,06	0,54	0,30	0,07	5,48	1,40		
Mn	0,34	6,67	1,82	0,08	731,60	119,34		
Fe	5,04	43,50	13,11	2,67	1650,10	230,69		
Со	0,003	0,09	0,02	0,003	0,20	0,05		
Ni	0,01	0,57	0,22	0,02	1,86	0,64		
Cu	0,04	0,43	0,21	0,003	1,34	0,43		
Zn	0,22	3,85	1,33	0,07	10,99	4,30		
Ga	1,60	5,95	3,74	0,02	0,89	0,29		
Ge	2,27	7,33	4,16	0,23	14,45	3,67		
As	1,00	9,88	4,09	0,05	8,13	2,51		
Se	0,05	1,09	0,38	0,05	2,39	0,60		
Br	4,74	14,35	7,76	4,83	28,08	11,36		
Rb	10,71	42,91	26,97	1,40	586,74	111,85		
Sr	22,18	132,73	59,85	67,35	1476,56	429,08		
Zr	0,01	0,03	0,02	0,002	0,28	0,04		
Nb	0,01	0,02	0,01	0,002	0,15	0,03		
Mo	1,70	33,85	15,83	0,48	24,56	7,71		
Ag	0,002	0,80	0,19	0,02	0,30	0,12		
Cd	0,002	4,65	0,67	0,01	3,42	0,49		
Sn	0,01	0,09	0,02	0,004	0,09	0,02		
Sb	0,01	1,58	0,33	0,01	1,47	0,23		
Ι	0,04	1,25	0,40	0,04	2,47	1,21		
Cs	26,58	208,95	75,38	0,27	80,28	26,19		
Ba	2,52	11,58	6,26	3,66	210,22	64,09		
Hf	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002		
Та	0,00	0,04	0,02	0,00	0,03	0,01		
W	28,31	269,79	81,73	0,04	72,57	19,84		
Hg	0,02	3,61	0,64	0,01	0,50	0,11		
T1	0,003	0,13	0,06	0,01	2,79	0,43		
Pb	0,03	0,25	0,08	0,01	2,29	0,53		
Bi	0,001	0,01	0,005	0,003	0,02	0,01		
Th	0,002	0,03	0,01	0,001	0,06	0,01		
U	0,0005	0,16	0,05	0,09	9,64	2,05		
Th/U	0,04	20,95	3,94	0,001	0,16	0.03		

Таблица 4.6 – Содержание микроэлементов в термальных водах провинции Цзянси, мкг/л

**Примечание.** *Min, Max, Mean* – минимальное, максимальное и среднее значение соответственно. Жирным выделены концентрации химических элементов, превышающие их содержание в подземных водах горных областей. n – количество проб.

*Катионогенные элементы (Li, Rb, Sr, Cs, Ba)*. В I группе термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> накапливается меньше всего катионногенных элементов, за

исключением Sr. В IV группе, наоборот, элементы накапливаются в наибольших количествах (Рисунок 4.12). Среднее содержание Li возрастает от I до IV группы. Для I группы характерны наименьшие концентрации Li, среднее значение которых составляет 8,8 мкг/л. Во II и в III группах Li накапливается несколько больше, при среднем содержании 250 и 252 мкг/л соответственно. Больше всего Li содержится в IV группе – среднее значение 891 мкг/л. Минимальные средние концентрации Rb отмечены в I и III группах, 2 и 27 мкг/л соответственно. Во II группе, характеризующейся доминированием SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, содержание Rb несколько выше – 64 мкг/л. Максимальное среднее содержание Rb характерно для IV группы термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> – 420 мкг/л (Рисунок 4.12).



Рисунок 4.12 – Распределение катионогенных элементов в термальных водах провинции Цзянси. 1 – I группа терм с повышенным CO<sub>2</sub>; 2 – II группа терм с повышенным CO<sub>2</sub>; 3 – III группа терм с повышенным CO<sub>2</sub>; 4 – IV группа терм с повышенным CO<sub>2</sub>; 5 – азотные термальные воды.

Средние концентрации Sr от I до III группы уменьшаются и резко увеличиваются в IV группе. В I, II, III группах среднее содержание Sr соответственно составляет 427, 352 и 93 мкг/л, в IV группе возрастает до 1051 мкг/л. Минимальное среднее содержание Cs характерно для I группы, составляющее 1,6 мкг/л. Больше всего Cs накапливается в IV группе, среднее содержание составляет 67,3 мкг/л. Средние значения концентраций Cs во II и III группах соответственно составляют 22,5 и 18,9 мкг/л. Что касается Ba, то этот элемент, как и другие катионогенные элементы, в большей степени накапливается в IV группе термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> (среднее значение 133 мкг/л), для которой характерны максимальные содержания растворенной углекислоты и высокие значения

Р<sub>СО2</sub>. Несколько в меньших количествах Ва содержится во II группе терм, среднее значение концентраций составляет 101 мкг/л. Ещё меньше Ва содержится в I группе (24,6 мкг/л), а минимальные концентрации относятся к III группе (7,1 мкг/л).

Содержание катионогенных элементов в азотных термальных водах находится ниже, чем в термальных водах с повышенным  $CO_2$ , за исключением Cs, среднее значение концентраций которого несколько выше и составляет 75 мкг/л (Рисунок 4.12). Среднее содержание Li в азотных термах составляет 363 мкг/л, что выше средних значений концентрации Li в I-III группах термальных вод с повышенным  $CO_2$ , но ниже, чем в группе IV с высоким содержанием  $CO_2$ . Среднее содержание Rb в азотных термах составляет 27 мкг/л, что превышает среднее значение концентраций Rb в I группе терм с повышенным  $CO_2$ , находится на одном уровне с концентрациями в III группе и меньше концентраций во II и IV группах. Среднее содержание Sr и Ba в азотных термах значительно ниже, чем в термальных водах с повышенным  $CO_2$  и соответственно составляет 60 и 6,3 мкг/л.

Согласно ГОСТ Р 54316-2011, по величине общей минерализации и при наличии биологически активных компонентов (например, Si и CO<sub>2</sub>) термальные воды провинции Цзянси могут быть отнесены к категории столовых (при минерализации до 1 г/л) и лечебно-столовых (при минерализации 1-10 г/л) минеральных вод. В этой связи, концентрации Sr и Ba не превышают допустимые уровни содержания токсичных элементов в минеральных столовых и лечебно-столовых вод, которые соответственно составляют 7,0 и 1,0 мг/л.

Элементы-комплексообразователи (Be, Mn, Ga, Cd, Th, U). Среди элементовкомплексообразователей Be, Mn и Th накапливаются от I до IV группы термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> (Рисунок 4.13). Наименьшее количество этих элементов накапливается в I группе, наибольшее – в IV группе. Средние значения концентраций Be от I до IV группы соответственно составляют 0,01, 0,03, 2,04 и 23 мкг/л. Выявленное поведение Be в термах с повышенным CO<sub>2</sub> подтверждает сделанный ранее вывод в работе (Крайнов, 1973) о том, что Be является более подвижным в условиях кислой среды и преобладания Na в катионном составе. Поэтому для I группы, отличающейся доминированием Ca среди катионов, характерны наименьшие концентрации Be, а для II-IV групп, где преобладает Na – более высокие содержания Be. Среднее содержание Mn в I группе составляет 2,3 мкг/л, во II группе – 19 мкг/л, в III и IV группах 52 и 488 мкг/л соответственно. Содержание Th в I группе находится ниже предела определения, среднее значение концентраций Th для II группы составляет 2,4 мкг/л, для III группы – 8,4 мкг/л и для IV группы – 31 мкг/л. Известно (Крайнов, 2012), что Th, как элемент-гидролизат склонен к образованию гидроокислов и осаждению с вторичной фазой в условиях окислительной среды, поэтому в термальных водах с повышенным  $CO_2$  Th накапливается в малых количествах. Кроме этого, концентрации Th значительно ниже U, что является весьма характерным для большинства природных вод, поскольку U склонен накапливаться в водах, особенно в условиях окислительной обстановки (Копылова и др., 2016; Рихванов, 2016). Максимальное среднее значение концентраций U характерно для IV группы терм с повышенным  $CO_2$  и составляет 5 мкг/л. В I и III группах концентрации U находятся на приблизительно одинаковом уровне, среднее содержание соответственно составляет 1,96 и 2,08 мкг/л. Соотношение Th к U характеризуется величиной торо-уранового отношения. Для термальных вод с повышенным  $CO_2$  величина Th/U не превышает единицы и варьирует от 0,001 до 0,16 при среднем по выборке 0,03.



**Рисунок 4.13** – Распределение элементов-комплексообразователей в термальных водах провинции Цзянси. Условные обозначения см. рис. 4.12

Содержание Ga в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> незначительно, однако превышает средние значения для подземных вод горных областей. В большей степени Ga накапливается во II и III группах, где среднее содержание составляет 0,29 и 0,61 мкг/л, в I и IV группах средние значения концентраций Ga составляют соответственно 0,02 и 0,06 мкг/л. Кадмий в большей степени накапливается в III группе, среднее содержание

составляет 1,2 мкг/л, во II и IV группах концентрации Cd составляют 0,25 мкг/л, в наименьших количествах Cd содержится в I группе, 0,09 мкг/л. Средняя концентрации Cd не превышает допустимый уровень содержания токсичных элементов в столовых и лечебно-столовых минеральных водах, который составляет 0,003 мг/л. Однако, лишь в одном роднике 15-6 наблюдается превышение допустимого уровня содержания токсичных элементов по кадмию (3,4 мкг/л) (ГОСТ Р 54316-2011).

В азотных термальных водах, по сравнению с термами с повышенным CO<sub>2</sub>, в основном элементы-комплексообразователи накапливаются в меньшей степени, за исключением Ga. Среднее содержание Be в азотных термах составляет 0,4 мкг/л, что значительно меньше средних значений концентрации в III и IV группах, но превышает содержание в I и II группах термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>. Среднее содержание Mn в азотных термах значительно меньше, чем в водах с повышенным CO<sub>2</sub>, и составляет 1,8 мкг/л. В значительно больших количествах, по сравнению с водами с повышенным CO<sub>2</sub>, и составляет 3,7 мкг/л. Содержание Cd в азотных термах в среднее содержание которого составляет 3,7 мкг/л. Содержание Cd в азотных термах в среднее содержание которого составляет 0,67 мкг/л, что превышает его содержание в I, II, IV группах, несколько уступает III группе, но не превышает допустимый уровень содержания токсичных элементов в минеральных водах (ГОСТ Р 54316-2011).

Средние значения концентраций Th составляют 0,01 мкг/л, что превышает содержание в I-III группах, но ниже, чем в IV группе. Концентрации U в азотных термах значительно ниже, чем в термах с повышенным CO<sub>2</sub>, среднее значение составляет 0,05 мкг/л. Торо-урановое отношение в азотных термальных водах в большинстве случаев не превышает единицы, однако наблюдаются родники с экстремальными превышениями Th над U. Вариации Th/U составляют от 0,04 до 20,95 при среднем значении 3,94. Такое распределение Th и U в азотных термах является весьма закономерным, учитывая более высокую активность Th и способность U к связыванию вторичными минералами в восстановительной обстановке и щелочной среде.

*Анионогенные элементы (B, As, Mo, W).* По сравнению с другими микрокомпонентами, анионогенные элементы в большей степени накапливаются в

52

азотных термах, чем в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>. Средние значения B, As, Mo, W в азотных термах соответственно составляют 157, 4, 16 и 82 мкг/л (Рисунок 4.14).



Рисунок 4.14 – Распределение анионогенных элементов в термальных водах провинции Цзянси. Условные обозначения см. рис. 4.12

В термальных водах с повышенным СО2 средние значения концентраций В возрастают от I до IV группы и составляют соответственно 20, 36, 67 и 70 мкг/л. Среднее содержание As в разных группах терм с повышенным CO<sub>2</sub> незначительно отличается друг от друга. Наименьшее среднее значение концентраций As 1,2 мкг/л приходится на II группу, характеризующуюся доминированием  $SO_4^{2-}$  среди анионов. В I группе среднее содержание As составляет 2,2 мкг/л, а наибольшие значения относятся к III и IV группам, составляющие 3,3 и 3,6 мкг/л соответственно. В большей степени Мо накапливается в III группе, относящейся к HCO<sub>3</sub>-Na типу, среднее содержание составляет 16 мкг/л и находится на уровне среднего содержания Мо в азотных термах. В I, II и IV группах средние значения концентраций Мо соответственно составляют 0,9, 1,7 и 10,9 мкг/л. Содержание W увеличивается от I до III группы и составляет 1,8, 19 и 42 мкг/л, а в IV группе несколько ниже – 5,3 мкг/л. Вполне вероятно, что относительно высокое содержание W в термах с повышенным CO<sub>2</sub> обязано широкому распространению вольфрамовых месторождений (Jiangxi Statistical yearbook..., 2017). Что касается азотных термальных вод. то высокие концентрации W объясняются благоприятной геохимической обстановкой для его накопления.

*Редкоземельные элементы.* Особое внимание привлекают редкоземельные элементы (РЗЭ), которые широко применяются в качестве индикаторов геохимических

процессов, протекающих при взаимодействии воды с горными породами. Группа РЗЭ отличается близкими химическими свойствами, что определяет практически одинаковое поведение в геохимических процессах, которое свойственно только изотопам одного элемента (Чудаев и др., 2017). Кроме этого, РЗЭ слабо подвержены влиянию процессов гидротермального изменения (Скублов, 2005) и могут нести информацию об окислительно-восстановительных условиях среды и служат индикаторами физикохимических процессов (Чудаев и др., 2017).

Ранее установлено (Харитонова и др., 2016; Чудаев и др., 2017 и др.), что более высокие концентрации РЗЭ характерны для углекислых вод с высоким содержанием СО<sub>2</sub>, по сравнению с пресными и более щелочными водами, где зачастую концентрации РЗЭ не превышают 0,01 мкг/л. Концентрации РЗЭ в термальных водах провинции Цзянси представлены в таблице 4.7.

Таблица	4.7 –	Содержание	редкоземельных	элементов	В	термальных	водах
провинции Цзян	си, мкг	√л					

Термальные	воды с п	овышен	ным СО2	Азотны	е термал	льные во	ды
Химический элемент	Мин.	Макс.	Сред.	Химический элемент	Мин.	Макс.	Сред.
La	0,0035	0,1789	0,0310	La	0,0038	0,0397	0,0143
Ce	0,0042	0,2541	0,0443	Ce	0,0031	0,0928	0,0291
Pr	0,0007	0,0396	0,0077	Pr	0,0006	0,0098	0,0045
Nd	0,0011	0,1298	0,0250	Nd	0,0010	0,0207	0,0092
Sm	0,0019	0,0281	0,0074	Sm	0,0017	0,0072	0,0037
Eu	0,0006	0,0082	0,0035	Eu	0,0006	0,0014	0,0011
Gd	0,0011	0,0470	0,0107	Gd	0,0023	0,0036	0,0030
Tb	0,0003	0,0119	0,0028	Tb	<0,005	<0,005	<0,005
Dy	0,0007	0,0959	0,0180	Dy	0,0021	0,0029	0,0026
Но	0,0011	0,0235	0,0053	Но	<0,005	<0,005	<0,005
Er	0,0006	0,0661	0,0114	Er	<0,005	<0,005	<0,005
Tm	0,0010	0,0098	0,0041	Tm	<0,005	<0,005	<0,005
Yb	0,0013	0,0530	0,0129	Yb	<0,005	<0,005	<0,005
Lu	0,0010	0,0083	0,0035	Lu	<0,005	<0,005	<0,005
ЛРЗЭ	0,0088	0,6024	0,1072	ЛРЗЭ	0,0092	0,1589	0,0543
ТРЗЭ	0,0035	0,3517	0,0518	ТРЗЭ	0,0012	0,0142	0,0076
<u>∑РЗЭ</u>	0,0169	0,9541	0,1590	<u>∑РЗЭ</u>	0,0092	0,1680	0,0600
Eu/Eu*	0,14	2,83	1,15	Eu/Eu*	0,16	0,26	0,21

Из таблицы 4.17 видно, что в наибольшей степени РЗЭ накапливаются в более кислых и минерализованных термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>. В азотных термальных водах концентрации РЗЭ малы, а в ряде случаев не превышают предела

определения. Сумма РЗЭ для терм с повышенным CO<sub>2</sub> составляет от 0,02 до 0,95 мкг/л, среднее 0,16 мкг/л. Низкие содержания отмечены в менее минерализованных водах с относительно высокими значениями pH и варьируют от 0,001 до 0,14 мкг/л при среднем значении 0,06 мкг/л. Низкое содержание РЗЭ в азотных термах объясняется их высокими значениями pH.

По всем пробам абсолютные концентрации лёгких ЛРЗЭ существенно превосходят концентрации тяжёлых ТРЗЭ, что, в общем, соответствует распределению лантаноидов в земной коре. Для нормированных лантаноидов в азотных термах характерно накопление ЛРЗЭ. В составе нормированных лантаноидов термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> в большей степени накапливаются элементы тяжёлой подгруппы. Для большинства термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> характерна положительная европиевая аномалия, среднее значение Eu/Eu\* составляет 1,15. В азотных термальных водах Eu/Eu\* выражена слабо (0,21). Причиной аномалии Eu<sub>an</sub> может быть повышенное содержание его в минералах водовмещающих пород, растворение которых приводит к существенному обогащению вод европием.

Таким образом, анализ микрокомпонентного состава показал, что в целом в наибольшей степени микрокомпоненты накапливаются в IV группе термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, которая характеризуется высокой кислотностью и высокими концентрациями CO<sub>2</sub>. Вполне вероятно, что воды с большим количеством CO<sub>2</sub> являются наиболее агрессивными к горной породе, растворение которой в данных условиях происходит наиболее интенсивно, что в свою очередь приводит к накоплению этих элементов в растворе. Высокие концентрации некоторых микрокомпонентов в азотных термах, например, анионогенных, свидетельствуют о том, что щелочные условия и восстановительная обстановка В рассматриваемых водах являются наиболее благоприятными для их миграции в растворе.

#### 4.2. Распространённость форм серы в термальных водах

Сера является элементом с переменной валентностью и в зависимости от протекающих окислительно-восстановительных процессов находится в различных формах в водной среде. Соотношение различных форм серы в природных водах может являться индикатором геохимических процессов, протекающих при формировании

химического состава вод. Наиболее распространёнными формами серы в природных водах являются сульфат-ион (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), кислоторастворимые сульфиды (S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S), элементная сера (S<sup>0</sup>), тиосульфаты и сульфиты (S<sup>0;4+</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Замана и др., 2010; Kaasalainen and Stefánsson, 2011). Максимальную степень окисления сера имеет в составе сульфат-иона, во всех остальных перечисленных соединениях сера характеризуется меньшей степенью окисления, что позволяет относить эти соединения к восстановленным формам серы. Преобладание той или иной формы серы в определенной геохимической обстановке является результатом разных геохимических процессов.

Результаты анализа различных форм серы в термальных водах провинции Цзянси представлены в таблице 4.8, из которой видно, что наиболее окисленная, сульфатная сера является преобладающей среди всех присутствующих форм, восстановленная сера содержится в значительно меньших количествах. По сравнению с азотными термами, в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> окисленной серы содержится больше, а восстановленной меньше. Средние значения восстановленной и окисленной форм серы составляют соответственно 4,4 и 42 мг/л для азотных термальных вод и 0,4 и 112 мг/л для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>. Если сравнивать процентные соотношения между суммарным содержанием восстановленной и окисленной формами серы, то в азотных термах на долю восстановленной серы приходится 9,4 %, а на окисленную форму – 90,6 %. В термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> процентное соотношение составляет 0,4 и 99,6 % соответственно.

Среди восстановленных форм ( $\Sigma S^{2-}+S^{0}+S^{0;4+}$ ) в азотных термальных водах доминирует сульфидная сера ( $\Sigma S^{2-}$ ), процентная доля которой составляет 93,2 % от суммарного содержания восстановленной серы. Следует подчеркнуть, что под сульфидной серой ( $\Sigma S^{2-}$ ) понимаем суммарное содержание кислоторастворимых сульфидов, т.е. всех соединений, в которых сера находится со степенью окисления два минус:  $S^{2-}$ , HS<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>S.

Концентрации  $\Sigma S^{2-}$  в азотных термах варьируют от 10,3 мкг/л до 25,97 мг/л, среднее содержание достигает 4131 мкг/л. На долю элементной (S<sup>0</sup>) и тиосульфатной серы (S<sup>0;4+</sup>) приходится соответственно 4,5 и 2,3 % от суммы восстановленных форм. Концентрации элементной серы изменяются от 25 до 440 мкг/л, концентрации тиосульфатов – от 35 до 241 мкг/л.

	Eh	Eh	Окисленная сера	Восстанов	вленная	cepa
Родник	pН	En	SO4 <sup>2-</sup>	$\Sigma S^{2-}(S^{2-}, HS^{-}, H_2S)$	$S^0$	$S^{0;4+}$
		мВ	мг/л	М	кг/л	
			Азотные термал	ьные воды		
15-8	8,5	-318	44	10,3	76	10,5
15-7	8,7	-278	17	28,2	<5	24,5
15-9	8,5	-317	18	66,7	64	19,3
15-10	9,25	-281	56	96,8	25	35
17-6	8,72	-271	104	874	158	241
17-2	9,05	-257	19	2030	210	180
17-7	9,02	-248	55	3968	440	130
17-8	8,97	-370	23	25972	420	170
Среднее	8,84	-293	42	4131	199	101
% от суммы						
восстановленных	-	-	-	93,2	4,5	2,3
форм						
% от суммы всех			00.6	0 0	0.4	0.2
форм	-	-	90,0	0,0	0,4	0,2
		Тер	мальные воды с пое	зышенным СО2		
15-2-1	6,91	274	38	<5	<5	<5
15-4	6,78	287	257	11,3	<5	10,5
15-5	7,53	301	26	8,5	<5	234
15-2-2	7,64	285	50	360	9	12,3
15-6	6,86	276	25	34,8	17	<5
17-4	7,39	254	27	103	50,6	50
17-5	7,35	282	6	329	133	107
15-3	7,77	289	465	13,2	885	124
Среднее	7,28	281	112	123	219	90
% от суммы						
восстановленных	-	-	-	28,5	50,7	20,8
форм						
% от суммы всех			00.6	0.12	0.10	0.00
форм	-	-	99,0	0,12	0,19	0,09

Таблица 4.8 – Содержание соединений серы в термальных водах провинции Цзянси

В термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>, по сравнению с азотными термами, наблюдаются иные соотношения среди восстановленных форм серы. В отличие от азотных терм, преобладающей формой среди восстановленной серы является не сульфидная, а элементная сера, в среднем составляющая 51 % (219 мкг/л) от суммарного содержания восстановленных форм. Содержание элементной серы варьирует от 9 до 885 мкг/л, в трёх родниках не превышает предела определения. Среднее содержание сульфидной серы составляет 123 мкг/л, что составляет 28,5 % от суммарного содержания восстановленных форм, и изменяется от 8,5 до 360 мкг/л. На долю тиосульфатной серы

приходится порядка 21 % от всех восстановленных форм. Концентрации тиосульфатов изменяются от 10,5 до 234 мкг/л, среднее содержание составляет 90 мкг/л.

Если рассмотреть распределение восстановленных форм серы в зависимости от величины pН термальных вод, то выявлен некоторый рост концентраций восстановленной серы по мере увеличения значений величины рН (Рисунок 4.15). Из рисунка 4.15 видно, что для вод с более щелочной средой, к которым относятся азотные термы, характерны наибольшее содержание восстановленных форм и, в частности, сульфидной серы. Для более кислых термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> характерны меньшие концентрации восстановленной серы, но, при этом, большие концентрации серы в элементной форме.



Рисунок 4.15 – Зависимость содержания различных форм серы от pH термальных вод

Доминирование сульфидной серы среди восстановленных форм свидетельствует о восстановительной среде в азотных термах. Кроме этого, наибольшее суммарное содержание восстановленных форм серы в азотных термальных водах относительно терм с повышенным CO<sub>2</sub> свидетельствует о более восстановительной среде в первых, чем в последних.

Тем не менее, концентрации восстановленных форм серы для термальных вод двух групп варьируют в целом в пределах одинаковых математических порядков. Возможно, это связано с тем, что в реальных условиях сера находится в неравновесном состоянии и медленно реагирует на изменение окислительно-восстановительных условий.

Наличие серы в той или иной форме обязано двум основным процессам, а именно химическому и бактериальному окислению сульфидов и восстановлению сульфатов, т.е. сульфатредукции (Глобальный..., 1983). Сульфатная и сульфидная формы являются продуктами окисления и восстановления соответственно, занимая крайние позиции по

валентным состояниям (Стащук, 1968; Плотникова, 1981; Ohmoto and Lasaga, 1982; Borzenko and Zippa, 2019). В целом процесс восстановления сульфатов может быть схематически представлен следующим образом:

$$\mathrm{SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S_3O_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S^{2-}}$$

Окисление сульфидной серы до сульфат-иона является противоположно направленным сульфатредукции процессом и протекает с образованием продемонстрированных выше форм серы, включая отсутствующую элементную серу S<sup>0</sup>.

$$S^{2-}(HS^{-}) \rightarrow S^{0}(S_{n}^{2-}) \rightarrow S_{2}O_{3}^{2-} \rightarrow SO_{3}^{2-} \rightarrow SO_{4}^{2-}$$

Элементная сера занимает особое место в цепочке переходных состояний серы в водных растворах, поскольку образуется исключительно в цепи окислительных реакций при бактериальном или химическом окислении сероводорода или сульфидов. Из этого следует, что элементная сера является индикатором протекающих процессов формирования серы в той или иной форме (Борзенко, 2018). Наиболее благоприятными условиями для образования S<sup>0</sup> являются места с возможным притоком кислорода и наличием сульфидной серы (Xu et al., 2013, Poser A., 2013; Борзенко, 2018), т.е. граница анаэробных и аэробных условий.

На рисунке 4.16 представлена обратная зависимость содержаний сульфатной и сульфидной серы. В приповерхностных условиях окисление серы может усиливаться за счёт поступления кислорода, сопровождающееся уменьшением содержания наиболее восстановленных её форм и ростом сульфатной серы в большинстве исследованных родников (Рисунок 4.16 б). Наиболее активно этот процесс протекает в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>, характеризующихся окислительной геохимической обстановкой и отличающихся наибольшими концентрациями элементной серы среди восстановленных форм и высоким содержанием SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Таким образом, впервые полученные данные по различным формам серы в термальных водах провинции Цзянси и их анализ свидетельствуют о присутствии восстановленных форм (сульфидная, элементная и тиосульфатная) наряду с окисленной (сульфатной) серой. Преобладающей формой серы в исследуемых водах является сульфатная ( $SO_4^{2-}$ ). Среди восстановленных форм в щелочных азотных термах доминирующей является сульфидная сера ( $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $H_2S$ ), а в термальных водах с повышенным  $CO_2$  – элементная сера ( $S^0$ ). Более подробно процессы и механизмы

распространения серы в той или иной форме в исследуемых водах рассмотрены в разделе 6.2.



Рисунок 4.16 – Связь сульфидной (а) и элементной (б) форм серы с содержанием SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в термальных водах провинции Цзянси. Условные обозначения см. рис. 4.15

# 4.3. Изотопный состав

## 4.3.1. Изотопный состав воды

Для установления генетического типа терм провинции Цзянси был изучен изотопный состав H и O воды. Зависимость в распределении изотопов водорода и кислорода в природных водах установлена Г. Крейгом и выражена в виде уравнения, называемого прямой Крейга или глобальной линией метеорных вод (GMWL) (Craig, 1961). Для каждой местности характерны свои средние значения изотопных соотношений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в водах метеорного генезиса, зависимость в распределении которых представляет собой локальную линию метеорных вод (LMWL), как правило, несколько отличающуюся от GMWL. Для атмосферных осадков провинции Цзянси соотношение изотопов дейтерия и кислорода-18 было оценено ранее (Zhou, 1996; Sun, 1998; Sun and Li, 2001), и представляено в виде уравнения (4.1):

$$\delta D = 8,33 * \delta^{18}O + 8,52\% (\gamma = 0,98)$$
(4.1)

Результаты анализа изотопного состава воды терм провинции Цзянси представлены в таблице 4.9. Данные изотопного состава показывают, что соотношения δD и δ<sup>18</sup>O в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> варьируют в пределах от -61,0 до -

47,0 ‰ и от -6,9 до -6,0 ‰ соответственно, в азотных термах –  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  соответственно от -66,6 до -49,0 ‰ и -8,9 до -6,5 ‰.

Родини		T	ермал	іьные в	воды	с повы	шенн	ым С	$O_2$			
годник	15-1	15-4	15-6	15-2-1	15-5	15-2-2	15-3	17-3	17-4	<b>H-4</b>		
δD vsmow	-53,1	-55,9	-61,0	-47,9	-60,6	-55,0	-59,0	-55,2	-53,1	-47,0		
$\delta^{18}O v_{SMOW}$	-6,3	-6,1	-6,7	-6,2	-6,7	-6,1	-6,9	-6,0	-6,7	-6,1		
Doment	Азотные термальные воды											
Родник	H-3	H-7	15-7	15-10	15-8	15-9	17-2	17-6	17-7	<b>17-8</b>		
δD vsmow	-53,0	-49,0	-57,8	-66,6	-59,6	-66,2	-61,8	-59,4	-53,5	-62,8		
$\delta^{18}O v_{SMOW}$	-7,2	-7,0	-7,2	-8,0	-6,5	-7,3	-7,2	-7,8	-7,5	-8,9		

Таблица 4.9 – Изотопный состав воды терм провинции Цзянси, ‰

Сравнительный анализ полученных данных с изотопным составом атмосферных осадков региона, показал, что точки термальных вод ложатся вдоль местной линии метеорных вод (Рисунок 4.17). Следовательно, термальные воды провинции Цзянси по генезису можно отнести к метеорным водам.

На рисунке 4.17 видно, что для всех исследуемых вод характерен значительный

сдвиг изотопных соотношений от линии атмосферных осадков в сторону утяжеления по <sup>18</sup>О, что свидетельствует о достаточно взаимодействия длительном времени термальных вод с алюмосиликатными минералами горных пород, для которых  $\delta^{18}$ O. характерны высокие значения Растворяя алюмосиликаты, воды обогащаются изотопами кислорода, ЧТО обеспечивает отклонение значительное фигуративных точек терм от местной линии метеорных вод. Изотопное отклонение у азотных термальных с вод И терм повышенным СО2 неодинаково. Вероятно, это связано с разным временем взаимодействия



изотопов Н и О в термальных водах провинции Цзянси

вод с горными породами, глубиной циркуляции и т.д. (Шварцев и др., 2017; Shvartsev et al., 2018).

Следует также отметить, что на кислородный сдвиг также может влиять поступление CO<sub>2</sub> в систему. При растворении термами эндогенных минералов и образовании на ранних этапах взаимодействия с горными породами глинистых минералов, последние могут обогащаться <sup>18</sup>О и обедняться дейтерием за счёт воды. В термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> изотопный состав кислорода является более тяжёлым, поскольку потери <sup>18</sup>О восполняются за счёт изотопного обмена с CO<sub>2</sub>. В случае азотных терм, восполняющий потери <sup>18</sup>О источник отсутствует, поэтому вода азотных терм является более лёгкой, чем терм с повышенным CO<sub>2</sub> (Шварцев и др., 2017; Shvartsev et al., 2018).

Данные по изотопному составу воды позволяют оценить на высотное положение области питания подземных вод с помощью уравнений зависимости  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  от высоты над уровнем моря (Рисунок 4.18) (Sun and Li, 2001; Chen, 2008). Результаты оценки высотного положения области питания термальных вод показали, что область питания азотных термальных вод расположена выше, чем терм с повышенным CO<sub>2</sub>.



Рисунок 4.18 – Оценка высотного положения области питания термальных вод провинции Цзянси

Абсолютные отметки по  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  области питания азотных терм находятся на высоте от 525 до 1275 м, в среднем составляет 762-853 м (Рисунок 4.18). Питание термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> происходит на высотных отметках от 369 до 763 м при среднем значении 525-617 м. При этом разгрузка термальных вод происходит на

более низких высотных отметках, составляющих 219-369 м для азотных терм и 69-310 м для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>.

#### 4.3.2. Изотопный состав серы и углерода

Изотопный состав сульфидной и сульфатной форм серы. Для выявления процессов, способствующих распространению серы в той или иной форме, и установления её генезиса в термальных водах провинции Цзянси изучен изотопный состав растворенных сульфидных и сульфатных форм (Таблица 4.10).

**Таблица 4.10** – Изотопный состав сульфидной и сульфатной форм серы термальных вод провинции Цзянси, ‰

A	вотные термальні	ые воды	Термали	ьные воды с повы	ышенным СО2
N⁰	$\delta^{34}$ Svcdt (SO4 <sup>2-</sup> )	$\delta^{34}S_{VCDT}(S^{2-})$	N⁰	$\delta^{34}S_{VCDT}(SO_4^{2-})$	$\delta^{34}S_{VCDT}(S^{2-})$
17-7	11,8±0,6	$-6,8\pm0,3$	15-2-1	$10,8{\pm}0,5$	-10,1±0,5
15-7	$10,8{\pm}0,5$	-	15-3	12,1±0,6	-
15-9	11,2±0,6	-	15-4	$18,6\pm0,5$	-
17-2	14,3±0,7	-	15-5	$10,9{\pm}0,7$	-
17-8	17,1±0,9	$-8,2{\pm}0,4$	15-6	$14,8{\pm}0,4$	-6,9±0,3
17-6	$10,1{\pm}0,5$	$-12,2\pm0,6$	17-4	$10,4{\pm}0,5$	$-9,3{\pm}0,5$
Среднее	12,6	-9,1	17-5	8,7±0,4	-
			Среднее	12,3	-8,8

Из таблицы 4.10 видно, что в целом соотношение изотопов серы для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> и азотных терм существенно не отличается друг от друга. Сульфидная сера обеднена тяжёлым изотопом по сравнению с сульфатной. Изотопный состав сульфидной формы, ввиду малых её концентраций, определен лишь в шести родниках и варьирует от -12,2 до -6,8 ‰ в азотных термах и от -10,1 до -6,9 ‰ в термах с повышенным CO<sub>2</sub>. Изотопный состав сульфатной серы в азотных термах изменяется от 10,1 до 17,1 ‰, а термах с повышенным CO<sub>2</sub> – от 8,7 до 18,6 ‰.

Из рисунка 4.19 видно, что по мере роста содержания сульфидной серы происходит восстановление сульфатной формы и постепенное её обогащение тяжёлым изотопом, а лёгкий изотоп переходит к сульфидной сере. Подобное поведение указывает на взаимосвязь геобиохимических процессов, протекающих в термальных водах, поскольку лёгкие изотопы в большей степени усваиваются и переносятся бактериями (Гриненко, Гриненко, 1974). Участие бактерий в формировании серы в термах подтверждается также коэффициентом фракционирования изотопных соотношений растворенных сульфидных и сульфатных форм, который составляет 1,019-1,028. Такое относительно высокое

значение коэффициента фракционирования серы свидетельствует о биогенной природе сульфидной её формы и может быть объяснено присутствием в термальных водах толерантных к высокотемпературным условиям бактерий, т.е. термофильных сульфатредуцирующих бактерий, которые являются транспарантами лёгких изотопов. Поэтому растворённая сульфидная cepa характеризуется лёгким изотопным составом (Гриненко, Гриненко, 1974; Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981; Глобальный..., 1983; Borzenko and Zippa, 2019).

Изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона позволяет не только выявить генезис водорастворённого углерода,



содержаний сульфидных форм серы и изотопного состава сульфатных форм в термальных водах провинции Цзянси

но и подтвердить формирование серы в результате бактериальных процессов, протекающих в восстановительном цикле, т.е. в результате бактериальной сульфатредукции (Ohmoto and Goldhaber, 1997), что более подробно описано в разделе 6.2.

Результаты анализа  $\delta^{13}$ C(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) представлены в таблице 4.11, из которой видно, что изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона в азотных термах более лёгкий, чем термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>. Значения  $\delta^{13}$ C(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> варьируют от -17,6 до -0,4 ‰, азотных термах – от -25,7 до -14,4 ‰ соответственно. В случае азотных термальных вод, наиболее лёгкий изотопный состав водорастворённого углерода свидетельствует о значительном участии биохимических процессов в формировании HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>, напротив, более тяжёлый состав углерода может являться следствием термометаморфизма магматических водовмещающих пород (Галимов, 1968; Pavlov and Chudnenko, 2015).

Азот	ные термальні	ые воды	Термал	ьные воды с по	вышенным СО2
Родник	$\delta^{13}C_{VPDB}$ , ‰	Сорг., мг/л	Родник	$\delta^{13}C_{VPDB}$ , ‰	Сорг., мг/л
17-2	-21,4	-	15-1	-4,9	$0,\!6 \pm 0,\!1$
17-3	-23,7	-	15-2-1	-17,6	$1,6 \pm 0,11$
17-6	-25,7	-	15-4	-0,4	$0,\!4 \pm 0,\!01$
17-7	-24,7	-	15-5	-13,5	$0,\!3 \pm 0,\!01$
17-8	-23,2	-	15-6	-7,1	$2,4 \pm 0,11$
15-7	-14,4	$0,3 \pm 0,01$	17-4	-16,2	-
15-9	-15,3	$0,6 \pm 0,02$	17-5	-16,5	-
15-10	-15,9	$0,6\pm0,02$			

**Таблица 4.11** – Изотопный состав углерода, растворённых гидрокарбонатов и концентрации С<sub>орг,</sub> в термальных водах провинции Цзянси

Кроме этого, содержание органического вещества в термальных водах провинции Цзянси варьирует от 0,3 до 2,4 мг/л (Таблица 4.10), что может быть достаточным для протекания реакции бактериального восстановления сульфатов (Глобальный..., 1983; Merkel et al., 2016). Более подробно процесс сульфатредукции рассмотрен в главе 6.

# ГЛАВА 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ «ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ – ГОРНЫЕ ПОРОДЫ»

## 5.1. Равновесие термальных вод с минералами водовмещающих пород

В предыдущих разделах наглядно показаны основные отличия термальных вод двух разных групп по составу. Азотные термальные воды провинции Цзянси являются пресными, с низкой величиной общей минерализации и высокими значениями pH, в то время как термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> более минерализованные и более кислые. Различия в составе терм являются результатом взаимодействия с горными породами, а механизмы и процессы их формирования могут быть объяснены с позиций концепции геологической эволюции системы вода-порода (Шварцев, 1998; Геологическая эволюция..., 2005, 2007).

Система вода-порода является равновесно-неравновесной, вода всегда не равновесна с эндогенными минералами, которые растворяет, но равновесна с определенным набором минералов, которые формирует. Эволюционное развитие системы вода-порода носит стадийный характер. Каждый этап эволюционного развития системы вода-порода характеризуется определенным геохимическим типом вод, набором образованных вторичных минералов и определенной геохимической средой. При этом, состав подземных вод определяется разностью между количеством химических элементов, поступающих в раствор в результате растворения горных пород, и количеством, связываемом образующимися вторичными минералами. В этой связи, обоснование механизмов формирования состава термальных вод невозможно без изучения характера их равновесия с минералами вмещающих пород.

Результаты расчётов термодинамических расчётов представлены в таблице 5.1. Несмотря на разный состав и значения pH, подавляющая часть термальных вод равновесна с кальцитом, но неравновесна с магнезитом (Рисунок 5.1 a, б, Таблица 5.1). Индекс насыщения магнезитом для терм обеих групп не превышает -0,5. Индекс насыщения кальцитом для термальных вод с повышенным  $CO_2$  изменяется от -2,94 до 0,99, среднее значение составляет -1,21. Для азотных термальных вод SI для кальцита составляет от 0,1 до 0,85, среднее значение 0,69. При этом видно, что равновесие с кальцитом характерно для подавляющей части терм в условиях более высоких температур, что является весьма логичным, поскольку растворимость карбонатов с ростом температуры уменьшается, следовательно, степень равновесия термальных вод с ними увеличивается по мере нагревания и, соответственно, по мере проникновения на глубину (Shvartsev et al., 2018).

		Терма	альные	воды с	Азотные			
Минерал	Химическая формула	повы	шенны	M CO <sub>2</sub>	терм	альные	воды	
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	5,23	27,96	11,06	0,98	10,54	6,60	
Са-монтмориллонит	Ca <sub>0,7</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>3,7</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,10	30,22	10,83	-1,31	10,92	5,71	
Na-монтмориллонит	Na <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>3,7</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,25	30,21	10,70	-1,47	10,29	5,37	
К-монтмориллонит	K <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>3,7</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-3,37	27,26	9,26	25,02	34,68	30,60	
Mg-монтмориллонит	$Mg_{0,7}Al_{2,3}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$	-3,11	27,88	9,82	25,35	35,17	31,05	
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	-2,94	0,99	-1,21	-1,72	2,94	0,69	
Магнезит	MgCO <sub>3</sub>	-4,82	-0,83	-3,36	-7,64	-1,42	-4,98	
Кварц	$SiO_2$	0,32	0,98	0,66	0,11	0,85	0,58	
Флюорит	CaF <sub>2</sub>	-2,62	0,86	0,07	-1,03	0,41	-0,05	
Фтор-аппатит	$Ca_5P_3O_{12}F$	6,51	14,91	11,47	4,43	18,25	10,67	
Анальцим	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	-3,46	0,66	-1,61	-2,10	-0,39	-0,95	
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	-7,22	-3,94	-5,71	-6,72	-3,13	-5,54	
Иллит	$K_{0,6}Mg_{0,3}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2$	-1,15	3,67	0,66	-3,82	0,34	-1,15	
К-полевой шпат	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-0,74	3,07	0,94	-0,94	1,47	0,74	
Ломонтит	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-1,28	2,04	-0,16	-2,55	1,24	-0,31	
Микроклин	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-0,74	3,08	0,95	-0,94	1,47	0,75	
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{12}H_2$	-1,12	4,95	1,39	-3,80	0,78	-1,20	
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	-4,47	2,45	-1,49	0,93	7,07	3,95	
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-2,96	1,81	-0,77	1,84	8,72	5,34	
Биотит	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-2,15	-0,52	-1,14	-0,59	2,31	0,15	

Таблица 5.1 – Индексы насыщения термальных вод к минералам водовмещающих пород

Наряду с кальцитом, термы также насыщены флюоритом (Рисунок 5.1 в). Индексы насыщения для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> составляют от -2,62 до 0,86, среднее 0,07, для азотных терм – от -1,03 до 0,41, среднее -0,05. В отличие от карбонатов, растворимость флюорита с ростом температуры увеличивается, поэтому подавляющая часть родников равновесна с флюоритом в условиях более низких температур, что наглядно продемонстрированно на рисунке 5.1 в.

Согласно последовательности образования вторичных минералов (Шварцев, 1998; Геологическая эволюция..., 2005, 2007), флюорит образуется после кальцита. Следовательно, что после насыщения раствора карбонатами, а, следовательно, связывания большей части катионов, в частности Ca<sup>2+</sup>, создаётся наиболее благоприятная геохимическая обстановка для накопления F<sup>-</sup> в растворе. В отличие от карбонатных и фторидных минералов, характер равновесия термальных вод разных групп с алюмосиликатными минералами различный (Рисунок 5.2, Таблица 5.1). Фигуративные точки термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> расположились в полях устойчивости каолинита, частично альбита (Рисунок 5.2 а), в единичных случаях ломонтита (Рисунок 5.2 б), микроклина (Рисунок 5.2 в) и Мд-монтмориллонита (Рисунок 5.2 г). Согласно рисунку 5.3 и результатам расчётов SI (Таблица 5.1), термы с повышенным CO<sub>2</sub> равновесны преимущественно с глинистыми минералами (каолинитом, монтмориллонитом), в единичных случаях воды рассматриваемой группы достигают равновесия с альбитом и ломонтитом.



Рисунок 5.1 – Равновесие термальных вод провинции Цзянси с кальцитом (а), магнезитом (б) и флюоритом (в) при 25, 50 и 100 °C

Азотные термальные воды равновесны с большим количеством минералов. Фигуративные точки азотных терм расположились в полях устойчивости альбита (Рисунок 5.2 а), ломонтита (Рисунок 5.2 б), микроклина (Рисунок 5.2 в) и Мдмонтмориллонита, в единичных случаях хлорита (Рисунок 5.2 г). Следовательно, наряду с глинистыми минералами, термы рассматриваемой группы равновесны с ломонтитом, альбитом, тальком, мусковитом и микроклином (Рисунок 5.2, Таблица 5.1).

Согласно предложенной последовательности вторичного минералообразования (Шварцев, 1998), группа азотных термальных вод находится на более поздней стадии эволюционного развития системы вода-порода, чем термы с повышенным CO<sub>2</sub>, поскольку первые достигли стадии образования альбита, а вторые остановились на стадии образования кальцита и флюорита, в единичных случаях цеолитов (ломонтита).

Как показано в работах (Шварцев и др., 2015; Shvartsev et al., 2018), различия в характере равновесия термальных вод с алюмосиликатными минералами заключается в геохимической обстановке. Отсутствие CO<sub>2</sub> и высокие значения величины pH в азотных

термах обеспечивают сдвиг их равновесия в поле устойчивости альбита, микроклина и ломонтита (Шварцев и др., 2015; Shvartsev et al., 2018).



**Рисунок 5.2** – Равновесие термальных вод провинции Цзянси с алюмосиликатными минералами в системе (а) HCl–H<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>; (б) HCl–H<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–SiO<sub>2</sub>; (в) SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O; (г) HCl–H<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> при 25, 50 и 100 °C

Из рисунка 5.2 видно, чтобы воды достигли стадии образования альбита они должны достаточно долгое время взаимодействовать с горными породами и образоваться определенный набор минералов в последовательности, согласно законам термодинамики.

Стадийность вторичного минералообразования для терм рассматриваемого региона представлена на рисунке 5.3, на котором видно, что первым минералом, который формируется в системе термальные воды-горные породы, является каолинит. С течением некоторого времени взаимодействия формируются монтмориллонит и кальцит, т.е. минералы, типичные для зоны гипрегенеза (Шварцев, 1998). Но по мере движения воды на глубину, среди вторичных минералов появляются ломонтит, мусковит, микроклин, тальк и альбит, зачастую имеющие гидротермальный генезис. При этом такая ассоциация вторичных минералов характерна для азотных терм, достигших стадию образования альбита, и значительно реже для термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, которые эту стадию вторичного минералообразования достигают редко.



**Рисунок 5.3** - Стадийность вторичного минералообразования при взаимодействии термальных вод с горными породами

Несмотря на то, что минерализация азотных терм в 5-10 раз ниже термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, основным фактором, контролирующим степень насыщения терм минералами, является величина pH, средние значения которой в азотных термах в 1,26 раз выше терм с повышенным CO<sub>2</sub>. Как известно (Шварцев и др., 2015; Shvartsev et al., 2018), процесс вторичного минералообразования в щелочных условиях ускоряется, что

препятствует накоплению химических элементов в растворе, и соответственно замедляет рост минерализации терм. В этой связи, даже при низких концентрациях химических элементов, но высоких значениях pH азотные термы равновесны с большим количеством минералов, чем воды с повышенным CO<sub>2</sub>.

#### 5.2. Оценка площади растворяемых термальными водами минералов

С учётом того, что термальные воды провинции Цзянси являются метеорными (Раздел 4.3.1), а выходы азотных терм и термальных вод с повышенным  $CO_2$  располагаются в непосредственной близости (5-50 км) (Глава 3) и приурочены в основном к гранитам, то рассматриваемые воды могут быть рассмотрены как единая система. Различие в составе терм провинции Цзянси могут быть объяснены в том числе и поступлением  $CO_2$  в систему вода-порода по разломам (Chen, 2008). Постоянное или порционное нагнетание  $CO_2$  в систему вода-порода влияет на процессы растворения-осаждения минералов, поступление химических элементов и их накопление в растворе, изменяет кислотно-щелочные свойства, и в целом геохимическую обстановку. Для полного понимания механизмов и процессов формирования исследуемых вод необходимо оценить влияние  $CO_2$  на химический состав терм.

Изменения, происходящие в процессах растворения-осаждения минералов, при поступлении  $CO_2$  являются одной из обсуждаемых проблем как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Оценке влияния  $CO_2$  на взаимодействие в системе вода-порода посвящён широкий спектр работ (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010; Gouze and Luquot, 2011; Bolourinejad et al., 2014; Beckingham et al., 2016; Kweon and Deo, 2017), в которых применены как аналитические, так экспериментальные методы.

Влияние поступающего в систему CO<sub>2</sub> может быть оценено с помощью определения изменения отношений площадей активных поверхностей основных породообразующих минералов (S), участвующих во взаимодействии вода-порода (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010). Активная поверхность минералов является важным параметром при физико-химическом моделировании, так как влияет на масштабы вторичного минералообразования в условиях поступления CO<sub>2</sub>

(Bolourinejad et al., 2014). При этом площадь активной поверхности минералов изменяется при протекании процессов растворения-осаждения.

Отношения площадей активных поверхностей основных породообразующих минералов могут быть рассчитаны на основе данных о химическом составе термальных вод с применением методики, изложенной в работах (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010).

Рассматривая термальные воды, как определенный этап взаимодействия с породой, необходимо учесть, изменения S под влиянием поступающего в систему CO<sub>2</sub> на растворение-осаждение минералов. Согласно методике, оценить изменения S в системе вода-порода-CO<sub>2</sub> можно по средствам расчёта скорости растворения минералов  $R_i$ , равной количеству вещества, поступающего в раствор в единицу времени (5.1) (Marini et al., 2000):

$$R_i = S_i \cdot \overline{R}_i, \tag{5.1}$$

где  $R_i$  – скорость растворения минерала в полевых условиях, равная количеству химических элементов, поступивших в раствор в результате взаимодействия воды с горными породами, выраженная в моль в единицу времени;  $\overline{R_i}$  – абсолютная скорость растворения минералов, выраженная в моль·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, определяется в лабораторных условиях и представляет собой максимальную скорость растворения на единицу площади;  $S_i$  – площадь активной поверхности минерала, выраженная в м<sup>2</sup>.

Каждый член уравнения 5.1 определяется для i-ой минеральной фазы. Принимая во внимание, что вода-порода является многоминеральной системой, то взаимодействие термальных вод провинции Цзянси с горными породами может быть представлено в виде серии уравнений масс-баланса для каждого соответствующего минерала в зависимости от скорости реакции, т.е. реакция растворения каждого наиболее распространённого в породе минерала относится к определенному катиону, поступающему в раствор (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) (Chilakapati, 1995; Steefel and MacQuarrie, 1996).

Согласно результатам минералогических исследований (Huang et al., 2002; Tao et. al., 2013; Jiang et al., 2018), основными породообразующими минералами вмещающих пород являются К-полевой шпат, биотит и плагиоклазы. Таким образом, поступление K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в термы контролируется реакцией растворения К-полевого шпата, биотита и Na- и Ca-содержащих плагиоклазов соответственно. Скорость растворения каждого породообразующего минерала в полевых условиях (R<sub>i</sub>) может быть представлена
в виде частной производной молярной концентрации каждого соответствующего катиона, как функции времени (5.2-5.5) (Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010). Химические реакции, контролирующие состав термальных вод провинции Цзянси и использованные для расчётов, основаны на реакции гидролиза (Келлер, 1963) и представлены в таблице 5.2.

**Таблица 5.2** – Химические реакции, контролирующие состав термальных вод провинции Цзянси

Альбит. NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 8H<sub>2</sub>O + 4CO<sub>2</sub> = Na<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> + 3H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + 6HCO<sub>3</sub>
 К-полевой шпат. KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 8H<sub>2</sub>O + 4CO<sub>2</sub> = Na<sup>+</sup> + 3Al<sup>3+</sup> + 3H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + 4HCO<sub>3</sub>
 Биотит. KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O + 10CO<sub>2</sub> = K<sup>+</sup> + 3Mg<sup>2+</sup> + Al<sup>3+</sup> + 3H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + 10HCO<sub>3</sub>

**4.** Ahoptut.  $CaAl_2Si_2O_8 + 8H_2O + 8CO_2 = Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 8HCO_3$ 

$$\frac{d(Na^+)}{dt} = R_{\text{Альбит}} \tag{5.2}$$

$$\frac{d(K^+)}{dt} = R_{K-полевой шпат}$$
(5.3)

$$\frac{d(Mg^{2+})}{dt} = 3R_{\text{БИОТИТ}} \tag{5.4}$$

$$\frac{d(Ca^{2+})}{dt} = R_{\text{Анортит}} \tag{5.5}$$

Применяемая методика расчёта S включает в себя несколько предположений. Уравнения 5.2-5.5 являются первым предположением и допускают, что скорость растворения минерала является частной производной концентрации катиона, накопление которого зависит от времени взаимодействия воды с горными породами. Вторым допущением является переменная  $\phi$ , количественно характеризующая процесс изменения химического состава терм в результате поступления CO<sub>2</sub> в систему вода-порода. Ввиду сложностей определения времени взаимодействия воды с горными породами, серия уравнений масс-баланса для каждого минерала может быть решена вне временного пространства путём введения переменной  $\phi$ , называемой также пертурбацией CO<sub>2</sub>. Под пертурбацией CO<sub>2</sub> понимают изменение химического состава подземных вод, происходящие в результате поступления CO<sub>2</sub> в систему вода-порода (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010).

Рассматривая температуру, давление, объёмы и процесс пертурбации φ в качестве независимых переменных, изменение химического состава терм под влиянием CO<sub>2</sub> может быть выражено в виде (5.6) (Prigogine, 1955; Sciuto and Ottonello, 1995 a, б):

$$n_{j,end} - n_{j,start} = \int_{\varphi=0}^{\varphi=1} \left( \sum_{i} \frac{\partial n_{i,j}}{\partial \varphi_{j}} \right) d\varphi,$$
(5.6)

где n<sub>j,start</sub> – моляльность в j-м роднике до поступления CO<sub>2</sub>; n<sub>j,end</sub> – моляльность в j-м роднике после поступления CO<sub>2</sub>; n<sub>j,i</sub> – содержание катиона в j-ом роднике для i-ой реакции; φ – представляет процесс пертурбации CO<sub>2</sub>. Следовательно, φ<sub>j</sub> может быть определена как индивидуальный процесс пертурбации в отношении j-го опробованного родника. Процесс пертурбации или изменение химического состава терм под влиянием CO<sub>2</sub> можно оценить, используя изменение нормированной прогрессивной концентрации основных катионов, наблюдаемой в реальных условиях с помощью (5.7) и рассчитанной для каждого родника термальных вод:

$$\varphi_j = n_{j,Na^+} + n_{j,Ca^{2+}} + n_{j,Mg^{2+}} + n_{j,K^+}$$
(5.7)

Наименьшее значение  $\varphi$  относится к наименьшим изменениям химического состава, а соответственно наименьшей пертурбации вследствие поступления CO<sub>2</sub>, а высокие значения  $\varphi$  характеризуют наиболее изменённый состав. Для нормирования и численной оценки процесса пертурбации, химический состав всех родников был представлен от 0 до 1. Каждое значение  $\varphi_j$  делится на максимальное значение  $\varphi$ , поэтому  $\varphi_j$  варьирует в пределе  $0 \le \varphi \le 1$ . Если  $\varphi_j$  близко к 0, то состав не изменённый, если  $\varphi_j$  близко к 1, то состав в наибольшей степени претерпел изменение после поступления CO<sub>2</sub> в систему вода-порода.

Расчёт величины ф для каждого родника позволяет оценить степень влияния CO<sub>2</sub> на накопление катионов в термальных водах. На рисунке 5.4 видно, что термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> претерпевают наибольшие изменения, по сравнению с азотными термами, что является весьма логичным, ввиду высокого парциального давления CO<sub>2</sub> в первой группе.

Концентрации Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> непрерывно повышаются в термах по мере роста влияния  $CO_2$ . Растворение таких основных породообразующих минералов, как калиевый полевой шпат и плагиоклазы, способствует постоянному обогащению термальных вод Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, а поступление  $CO_2$  ускоряет этот процесс, поэтому в более изменённых под влиянием  $CO_2$  термах Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> накапливается в больших количествах. В азотных термальных водах, в меньшей степени подверженных влиянию  $CO_2$ , Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> накапливаются в меньших количествах. Термальные воды с повышенным  $CO_2$  в меньшей степени равновесны с Na-и K-содержащими минералами, то есть отсутствуют геохимические барьеры,

препятствующие накоплению элементов в растворе, которое в свою очередь усиливается поступлением СО<sub>2</sub>.



Рисунок 5.4 – Изменение концентраций катионов по мере пертурбации СО2

Кроме этого, изменение содержаний  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  под влиянием  $CO_2$  сложно охарактеризовать (Рисунок 5.4). В целом прослеживается рост концентраций по мере поступления  $CO_2$  в систему, однако наблюдается и отклонение от общей тенденции, где повышенные концентрации  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обнаружены при наименьшем влиянии  $CO_2$ . Вероятно, это также связано с характером равновесия терм с минералами. В данном случае, наоборот, повышенные концентрации при наименьшей пертурбации свидетельствуют об отсутствии равновесия с Ca- и Mg-содержащими минералами ввиду особой геохимической обстановки, не способствующей их формированию, а напротив, способствующей накоплению этих элементов.

Введение переменной ф позволяет выразить поступление химических элементов в раствор вне временного пространства, а функционально зависящими от процесса пертурбации ф. Следовательно, уравнение скорости растворения минерала (5.1) принимает вид (5.8):

$$R_{\varphi_{i,j}} = S_i \cdot \overline{R_i} \left(\frac{dt}{d\varphi}\right),\tag{5.8}$$

где  $R_{\phi_{i,j}}$  – скорость растворения минерала в полевых условиях;  $S_i$  – площадь активной поверхности i-го минерала (м<sup>2</sup>/кг воды);  $\overline{R_i}$  – кинетическая функция свободной энергии протекания реакции (A) и константы растворения, зависящие от pH, температуры и химического состава. Скорость растворения каждого породообразующего минерала в полевых условиях может быть представлена в виде частной производной молярной концентрации каждого соответствующего катиона, как функции  $\phi$  (5.9-5.12) (Marini et al., 2000; Scislewski and Zuddas, 2010).

$$\frac{d(Na^+)}{d\varphi} = R_{\text{Альбит}} \tag{5.9}$$

$$\frac{d(K^+)}{d\varphi} = R_{K-\text{полевой шпат}}$$
(5.10)

$$\frac{d(Mg^{2+})}{d\varphi} = 3R_{\mathsf{Биотит}} \tag{5.11}$$

$$\frac{d(Ca^{2+})}{d\varphi} = R_{\text{Анортит}} \tag{5.12}$$

Абсолютная скорость растворения минералов  $\overline{R_i}$  может быть описана, как кинетическая функция свободной энергии протекания реакции (5.13) (Aagard and Helgeson, 1982):

$$\overline{R} = k \left[ 1 - \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \right], \tag{5.13}$$

где k – константа скорости растворения; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – свободная энергия протекания реакции, рассчитываемая по формуле (5.14):

$$A = -RT \ln \frac{Q}{\kappa},\tag{5.14}$$

где Q – квотант; К – константа растворимости минералов,

Константа скорости растворения к представляет собой полулогарифмическую функцию (5.15), определенную экспериментальным методом (Helgeson et al., 1984; Alekseyev et al., 1997; Marini et al., 2000):

$$\log k = \log k_0 + b_i (pH - pH_0)$$
(5.15)

где  $logk_0$  – значение logk при pH=pH<sub>0</sub>;  $b_i$  – наклон линейной функции logk от pH. Значения logk0, bi и  $pH_0$  являются справочными и взяты из (Marini et al., 2000).

Ввиду возникающих сложностей при количественном определении фактического масштаба времени, функция (dt/dq) и соответственно эволюция q как функция времени не могут быть вычислены (Prigogine, 1955). Если рассматривать эволюцию системы водапорода, как необратимый, однонаправленный процесс (Шварцев, 2015), то dt/dφ строго возрастающая функция. Принимая во внимание, что R<sub>φi,i</sub> и S<sub>i</sub> не могут быть определены в виде абсолютных значений, можно проследить изменение площадей активных поверхностей минералов, выраженной в виде отношений S<sub>i</sub> как функции (dt/dq) для минералов, участвующих во взаимодействии термальных вод с горными породами. Изменение площадей активных поверхностей минералов представляет собой отношение определённого породообразующего минерала к  $S_i \cdot (dt/d\phi)$  $S_i \cdot (dt/d\phi)$ наиболее распространённого. Под определённым породообразующим минералов подразумевается минерал, который растворяют термальные воды и обогащает их основными катионами (5.16).

$$M = \frac{S_x(dt/d\varphi)}{S_y(dt/d\varphi)},$$
(5.16)

где  $S_x$  – площадь активной поверхности определённого минерала водовмещающих пород;  $S_y$  - площадь активной поверхности наиболее распространённого минерала во вмещающих горных породах. Поэтому ( $dt/d\phi$ ) можно пренебречь, а M может быть определенно как абсолютное значение.

Ввиду того, что К-полевой шпат является доминирующим минералом в водовмещающих породах, М представлена в виде отношений S·(dt/d $\phi$ ) для альбита, анортита и биотита к S·(dt/d $\phi$ ) КПШ. Результаты расчёта площадей активных поверхностей рассматриваемых минералов представлены в таблице 5.3. Если рассмотреть изменение величины М по мере поступления CO<sub>2</sub> в систему вода-порода (Рисунок 5.5), то отношение площадей активных поверхностей минералов в основном не изменяются под влиянием CO<sub>2</sub>. Значительные вариации величины М обнаружены при очень малой пертурбации, т.е. при  $\phi$  меньше 0,25. Отношение площадей активных поверхностей минералов Альбит / КПШ (Рисунок 5.5 а) по мере процесса пертурбации изменяется в пределах 1 математического порядка, от 1,39 до 67,79. Отношение площадей активных поверхностей минералов Анортит / КПШ – в пределах 3 математических порядков от

7,63·10<sup>-6</sup> до 1,55·10<sup>-3</sup> (Рисунок 5.5 б). Значения отношений площадей активных поверхностей минералов Биотит / КПШ изменяются в пределах 4 математических порядков (Рисунок 5.5 в) от 2,95·10<sup>-3</sup> до 3,81·10<sup>1</sup>.



**Рисунок 5.5** – Изменение площадей активных поверхностей минералов под влиянием поступающего CO<sub>2</sub>. Условные обозначения см. рис. 5.4

Полученные вариации отношений площадей активных поверхностей минералов показывают наиболее широкий диапазон изменений для отношения Биотит / КПШ. Вероятно, это свидетельствует о наибольшем вкладе растворения биотита в нейтрализацию  $CO_2$ , т.е. чем больше биотита растворилось, тем больше  $CO_2$  нейтрализовалось или, наоборот, поступление  $CO_2$  в систему в большей степени активизирует процессы выщелачивания биотита среди основных породообразующих минералов (Edmunds et al., 1985; Zuddas and Rillard, 2013).

Сравнительный анализ результатов расчёта (Таблица 5.3) показал, что воды с более высокими значениями pH контактируют с наименьшей по площади поверхностью основных породообразующих минералов, в то время как площадь контакта более кислых термальных вод с основными породообразующими минералами больше (Рисунок 5.6 а). При этом, интенсивность растворения основных породообразующих минералов уменьшается по мере роста значений величины pH вод (Рисунок 5.6 б). Таким образом, кислые термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> характеризуются наибольшей интенсивностью растворения минералов и наибольшей площадью контакта с ними. Для щелочных азотных терм, напротив, характерны меньшая интенсивность растворения и площадь активной поверхности минералов.

Учитывая то, что азотные термы и термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> находятся на разных стадиях эволюционного развития системы вода-порода (Раздел 5.1),

полученные результаты позволяют дополнить описание этих стадий. Более поздние стадии развития системы вода-порода, на которых находятся азотные термы, характеризуется меньшей интенсивностью растворения минералов и меньшей площадью контакта терм с ними. Вероятно, это свидетельствует о том, что азотные термы при взаимодействии с горными породами образуют больше вторичных минералов, которые в свою очередь, перекрывают неравновесные породообразующие минералы и уменьшают площадь контакта с ними.



Рисунок 5.6 – Вариации площадей активных поверхностей минералов (а) и интенсивности их растворения (б) при контакте с термальными водами различной кислотности

Более кислые термы, находящиеся на ранних стадиях развития системы водапорода, к которым относятся термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub>, характеризуются меньшим набором вторичных фаз, наибольшей площадью контакта с растворяемыми минералами и являются наиболее агрессивными к породе, поскольку интенсивность растворения минералов высокая. Поэтому вторичные минералы в меньшей степени перекрывают первичные, увеличивая площадь активной поверхности и интенсивность растворения последних, которая повышается под влиянием CO<sub>2</sub>, что обеспечивает постоянное поступление химических элементов в термы и рост их минерализации.

Таблица 5.3 – Результаты расчётов площадей активных поверхностей минералов

Родник		Альбит		Анортит		Биотит		К-полевой шпат		Альбит /	Анортит /	Биотит /					
		log R	$\log \overline{R}$	log S (dt/ dφ)	log R	log R	logS(dt/dφ)	log R	$\log \overline{R}$	log S (dt/ dφ)	log R	log R	log S (dt/ dφ)	К-полевой шпат	К-полевой шпат	К-полевой шпат	φ
Термальные воды с повышенным СО <sub>2</sub>	15-5-1	-16,30	-1,52	14,78	-11,55	-2,51	9,04	-16,55	-4,68	11,87	-16,55	-3,16	13,39	24,78	4,49.10-5	3,02.10-2	0,10
	15-5	-16,29	-1,52	14,77	-11,54	-2,52	9,02	-16,54	-4,54	12,00	-16,54	-3,03	13,51	18,34	3,22.10-5	3,08.10-2	0,10
	15-6	-16,49	-1,55	14,94	-11,74	-2,36	9,38	-16,74	-3,83	12,91	-16,74	-2,82	13,92	10,48	2,89.10-5	9,81·10 <sup>-2</sup>	0,14
	15-4	-16,52	-1,51	15,00	-11,77	-2,65	9,12	-16,77	-3,59	13,17	-16,77	-2,96	13,81	15,63	2,05.10-5	2,31.10-1	1,00
	15-2-1	-16,48	-2,16	14,31	-11,73	-1,65	10,08	-16,73	-2,66	14,07	-16,73	-2,57	14,16	1,43	8,31·10 <sup>-5</sup>	8,15.10-1	0,06
	17-4	-16,33	-2,61	13,72	-11,58	-1,61	9,97	-16,58	-2,16	14,42	-16,58	-3,52	13,06	4,57	8,13.10-4	$2,28 \cdot 10^{1}$	0,07
	17-5	-16,35	-3,07	13,27	-11,60	-1,57	10,02	-16,60	-2,19	14,41	-16,60	-3,77	12,83	2,78	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{1}$	0,08
	15-2-2	-16,26	-2,12	14,14	-11,51	-1,65	9,86	-16,51	-2,76	13,75	-16,51	-2,61	13,90	1,73	9,13·10 <sup>-5</sup>	7,12.10-1	0,07
	15-3	-16,22	-1,53	14,69	-11,47	-2,52	8,95	-16,47	-4,72	11,75	-16,47	-2,81	13,66	10,83	1,95·10 <sup>-5</sup>	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,32
	15-1	-16,66	-1,79	14,87	-11,91	-2,03	9,88	-16,91	-2,73	14,18	-16,91	-2,18	14,73	1,39	1,39·10 <sup>-5</sup>	$2,77 \cdot 10^{-1}$	0,35
le	17-2	-15,84	-1,49	14,34	-11,09	-2,73	8,36	-16,09	-4,71	11,38	-16,09	-3,58	12,51	67,79	7,02.10-5	7,41.10-2	0,08
РН	17-8	-15,86	-1,50	14,36	-11,11	-2,82	8,29	-16,11	-5,68	10,43	-16,11	-3,15	12,96	25,42	2,13.10-5	$2,95 \cdot 10^{-3}$	0,10
ал	15-7	-15,94	-1,49	14,45	-11,19	-3,00	8,19	-16,19	-5,06	11,13	-16,19	-3,28	12,91	34,76	1,88.10-5	1,65.10-2	0,10
вотные терм воды	15-9	-16,00	-1,50	14,50	-11,25	-2,99	8,26	-16,25	-4,70	11,55	-16,25	-2,90	13,35	14,27	8,07.10-6	1,60.10-2	0,10
	17-7	-15,85	-1,50	14,34	-11,10	-2,78	8,32	-16,10	-4,56	11,53	-16,10	-3,05	13,05	19,76	1,86.10-5	3,04.10-2	0,08
	15-10	-15,78	-1,48	14,29	-11,03	-3,30	7,73	-16,03	-4,98	11,05	-16,03	-3,18	12,84	28,12	7,63.10-6	1,60.10-2	0,12
	17-6	-15,93	-1,50	14,44	-11,18	-2,75	8,44	-16,18	-4,76	11,42	-16,18	-3,21	12,98	28,82	2,89.10-5	2,79.10-2	0,11
A	15-8	-16,00	-1,51	14,49	-11,25	-2,72	8,53	-16,25	-4,15	12,10	-16,25	-2,86	13,39	12,56	1,39.10-5	5,08.10-2	0,08

R – выражено в моль в единицу времени;  $\overline{R}$  – выражено в моль м<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>

# ГЛАВА 6. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ

## 6.1. Оценка температур и глубин циркуляции

Измеренная на поверхности температура родника термальных вод отличается от температуры на глубине, до которой проникают термы, и является результатом охлаждения путём обмена теплом с горными породами или их разбавления с более холодными грунтовыми водами и атмосферными осадками по мере движения вод к местам разгрузки.

Оценить температуру терм на глубине можно с помощью применения геотермометров. Одними из наиболее распространённых видов геотермотетров, наряду с изотопными, являются химические геотермометры. Определение глубинных температур с помощью химических геотермометров основывается на установленной экспериментальными и полевыми исследованиями зависимости содержания ряда компонентов гидротерм от температуры. Такая зависимость позволяет по концентрациям того или иного компонента или величине их отношения в поверхностных водопроявлениях оценить глубинную температуру гидротермальной системы (Кононов, 1983). Как правило, гидрохимические геотермометры представляют эмпирические и расчётные соотношения, связывающие температуру на глубине циркуляции и концентрацию или отношения концентрации следующих растворенных компонентов: Si, Na/Li, Mg/Li, Na/K, Na-K-Ca (Fournier and Truesdell, 1973; Fournier and Potter, 1979; Kharaka and Mariner, 1989; Fouillac and Michard, 1981; Лаврушин, 2012).

Применяя химические геотермометры для расчёта глубинных температур, следует принять во внимание некоторые допущения, необходимые для их использования. Предполагается, что протекание химических реакций в системе вода-порода и установление химического равновесия с минералами водовмещающих пород зависит в основном от температуры. Кроме этого считается, что по мере миграции термальных вод из глубины к местам разгрузки не должно теряться значительных количеств тепла и растворённых на глубине компонентов или же приобретаться новых, характеризующих иные условия равновесия. Такое предположение является противоречащим теории о геологической эволюции системы вода-порода, поскольку на протяжении всего пути миграции вод от зоны питания к зоне разгрузки они непрерывно взаимодействуют с горными породами, обогащаются, а при достижении насыщения минералами обедняются химическими элементами, т.е. обмен элементами между водой и минералами непрерывный. Изменение состава и температуры воды может быть также результатом процессов охлаждения и смешения с грунтовыми водами. Очевидным является то, что надёжность того или иного химического геотермометра обусловлена соблюдением перечисленных допущений, однако их нарушение имеет место быть. В этой связи, для расчёта глубинных температур выбирают такой геотермометр, который в меньшей степени реагирует на несоблюдение перечисленных условий (Кононов, 1983).

*Si-геотермометр.* В работах (Fournier and Truesdell, 1973; Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1979) предложены несколько расчётных формул для оценки температуры на глубине по содержанию кремния, основывающиеся на изменении растворимости SiO<sub>2</sub> в зависимости от температуры. Применять ту или иную формулу Si-геотермометра необходимо с учётом форм кремнезёма (кварц, кристобалит, халцедон, аморфный кремнезём) и диапазона температур.

Принимая во внимание то, что температура термальных вод провинции Цзянси меньше температуры кипения, а воды приурочены в основном к гранитным породам, для оценки температур на глубине применены кварцевые геотермометры при адиабатическом (6.1) и кондуктивном охлаждении раствора (6.2) (Fournier, 1977):

T, 
$$^{\circ}C = 1522 / (5,75 - \log (SiO_2)) - 273,15$$
 (6.1)

T, 
$$^{\circ}C = 1309 / (5,19 - \log (SiO_2)) - 273,15$$
 (6.2)

где SiO<sub>2</sub> – концентрация SiO<sub>2</sub> в мг/л.

Наряду с Si-геотермометрами для расчёта температур на глубине циркуляции терм были использованы Na-K- и Na-K-Са-геотермометры.

*Na-K-геотермометр.* Данный геотермометр основан на зависящем от температуры распределении натрия и калия между алюмосиликатами и раствором (6.3).

 $K^+ + Na$ -полевой шпат =  $Na^+ + K$ -полевой шпат (6.3)

В отличие от кремниевых, Na-K-геотермометр в большей степени учитывает влияние процессов кипения и охлаждения, поскольку используется не абсолютное значение (как в Si-геотермометре), а отношение концентраций. Рассматриваемый геотермометр хорошо применим для вод, пластовые температуры которых выше 180 °C, однако, даёт ошибочные оценки для низкотемпературных вод, поскольку зависящее от температуры обменное равновесие между полевыми шпатами и геотермальными водами не достигается при низких температурах, а соотношение Na/K в этих водах определяется выщелачиванием, а не химическим равновесием (Fournier, 1979). Однако, Na-K-геотермометры широко применяются для оценки температур термальных вод, близких по составу и температуре к термам провинции Цзянси (Michard et al., 1986; Adam and Jan, 2009; Брагин, 2011; Лаврушин, 2012; Lambrakis et al., 2013 и др.). Расчет температур на глубине циркуляции с помощью Na-K-геотермометров проведен по формулам (6.4-6.5).

T, °C =  $[1217 / (1,483 + \log (Na / K))] - 273,15$  (Fournier, 1979) (6.4)

T, 
$$^{\circ}C = [1178 / (1,470 + \log (Na / K))] - 273,15$$
 (Nieva and Nieva, 1987) (6.5)

*Na-K-Ca-геотермометр* отражает равновесие между термальными водами и полевыми шпатами, кальцитом или Ca-содержащими минералами и выражен в виде формул (6.6-6.7).

T, °C = 
$$[1647 / (\log (Na / K) + \beta(\log (Ca / Na) + 2,24)] - 273,15$$
 (6.6)

если (log (Ca / Na) + 2,06) < 0, используют  $\beta$ =1/3; если (log (Ca / Na) + 2,06) > 0, используют  $\beta$ =4/3; если полученная температура T >100 °C, то температура пересчитывается по формуле (6.6), где  $\beta$ =1/3 (Fournier and Truesdell, 1973).

Рассматриваемый геотермометр хорошо применим для вод, обогащённых CO<sub>2</sub> или Ca. Однако, для расчёта температур вод на глубине циркуляции с парциальным давлением выше атмосферного  $P_{CO_2}$ , и температуре родника менее 70 °C предложена формула (6.7) (Кононов, 1983; Лаврушин, 2012).

T, °C = 1647 /  $\left[\log\left(\frac{Na}{K}\right) + \beta * \log(\sqrt{Ca} / Na) + 3,6 + 0,253P_{CO_2}\right] - 273,15$  (6.7) где P<sub>CO<sub>2</sub></sub> выражено в атмосферах.

Глубины циркуляции были рассчитаны с помощью формулы (6.8) (Li and Li, 2010).

$$h = (t_{r,ny6.} - t_0) / g$$
(6.8)

где h – глубина циркуляции; t<sub>глуб.</sub> – базовая температура; t<sub>0</sub> – среднегодовая локальная температура; g – геотермальный градиент. Среднегодовая температура для провинции Цзянси составляет 18,8 °C, геотермальный градиент – 26 °C/км (Wan, 2012).

### 6.1.1. Оценка глубинных температур азотных термальных вод

Глубинные температуры азотных термальных вод провинции Цзянси, рассчитанные по разным геотермометрам, отличаются друг от друга (Таблица 6.1).

Номер	t <sub>разг.</sub>	t(Si) <sub>кондук.</sub>	t(Si)armañar	t(Na-K)	t(Na-K)		
родника			•(С-)адиаоат.	(Fournier, 1979)	(Nieva and Nieva, 1987)		
17-2	27	86	89	92	82		
17-8	59	82	85	145	134		
15-7	38	117	115	127	116		
15-9	82	146	140	185	172		
L-5	69	118	117	107	96		
L-2	65	131	128	127	116		
L-3	65	118	117	92	82		
L-1	71	125	122	108	97		
17-7	55	129	125	162	150		
15-10	41	143	137	139	128		
17-6	54	124	122	138	126		
15-8	83	154	147	172	182		
Мин.	27	82	85	92	82		
Макс.	83	154	147	185	182		

Таблица 6.1 – Результаты расчётов глубинных температур азотных термальных вод

Диапазоны температур, полученные с помощью кварцевого геотермометра при адиабатическом и кондуктивном охлаждении, отличаются незначительно. В первом случае рассчитанные температуры варьируют от 85 до 147 °C, во втором – от 82 до 154 °C. Температуры, полученные с помощью Na-K-геотермометрам несколько выше, и изменяются в более широком диапазоне от ~80 °C до ~185 °C.

Полученные температуры азотных терм на глубине циркуляции коррелируют с измеренной температурой в местах разгрузки вод (Рисунок 6.1). Как видно из рисунка 6.1, корреляционное отношение между измеренными и рассчитанными температурами лучше всего выражено для Si-геотермометров.

Наряду с этим, между температурами, рассчитанными по разным геотермометрам также наблюдается прямой тренд (Рисунок 6.2). Исключение составляют два родника (17-2, 17-8), которые выбиваются из общей картины взаимосвязи Si- и Na-K-геотермометров. Вполне вероятно, такие завышенные температуры, полученные Na-K-геотермометром, являются ошибочным результатом, ввиду пределов применения этого геотермометра, или наоборот, заниженные температуры по Si-геотермометру можно объяснить смешением с грунтовыми водами.



**Рисунок 6.1** – Соотношение температур разгрузки и на глубине циркуляции азотных термальных вод провинции Цзянси, рассчитанных по разным геотермометрам

Оценить степень смешения термальных вод с грунтовыми водами или атмосферными осадками и более точно определить температуру на глубине циркуляции можно с помощью нанесения фигуративных точек на модель смешения Si-энтальпия (Рисунок 6.3) (Truesdell and Fournier, 1977; Fournier, 1989; Pasvanoğlu and Çelik, 2018; Wang et al., 2018).



**Рисунок 6.2** – Соотношение температур на глубине циркуляции азотных термальных вод провинции Цзянси, рассчитанных по Si- и Na/K-геотермометрам

Теоретически, линия, проведённая из точки наиболее холодного компонента смешения (грунтовые воды или атмосферные осадки) через смешанные горячие воды (исследуемые родники) до пересечения с линией растворимости кварца, даёт истинные значения кремния и энтальпии термальных вод и называется линией смешения (Fournier, 1977; Pasvanoğlu and Çelik, 2018; Wang et al., 2018). Кроме этого, при определении глубинной температуры с помощью Si-энтальпия диаграммы следует учитывать процесс кипения термальных вод, который сопровождается выделением пара. Если по мере

движения терм на поверхность кипение терм не протекает до момента смешения с холодными водами, то точка пересечения линии смешения и кривой растворимости кварца даёт значения энтальпии на глубине циркуляции. В случае, если кипение терм и соответственно выделение пара произошли до момента смешения, то из точки пересечения линии смешения и вертикали, относящейся к температуре кипения 100 °C (H = 419 Дж/г), проводится прямая, параллельная оси энтальпии, до пересечения с кривой растворимости при максимальной потере пара. Полученная точка пересечения отражает значения энтальпии и, соответственно, температуры на глубине циркуляции при заданных условиях. Для соотношения значений энтальпии и температуры использовали справочные данные (Keenan et al., 1969).



Рисунок 6.3 – Расположение фигуративных точек азотных термальных вод провинции Цзянси на модели смешения Si-энтальпия

Из рисунка 6.3 видно, что по мере движения терм на поверхность большая часть родников в той или иной степени была подвержена смешению с более холодными водами. В случае, если кипение не произошло до момента их смешения с холодными водами, то проекции точек пересечения линии смешения и кривой растворимости кварца, точек Е и

Ж, дают значения энтальпии ~800 и ~1050 Дж/г соответственно. Следовательно, температура циркуляции терм при рассматриваемых условиях варьирует соответственно от 188 °C до 243 °C. Если кипение произошло до момента смешения, то температура терм изменяется в диапазоне от 137 °C до 155 °C (H = ~575 и ~650 Дж/г), точки 3 и И соответственно. В целом, полученные температуры на глубине циркуляции с помощью модели Si-энтальпия с учётом кипения до момента смешения схожи с оценками по Na-K-геотермометрам.

Кроме этого, среди рассматриваемых вод выявлены некоторые отклонения от общей тенденции. Из рисунка 6.3 видно, что линия смешения для точек 15-10 и 15-7 не пересекает кривую растворимости кварца, что свидетельствует об отсутствии смешения этих вод с грунтовыми. В данном случае глубинные температуры представляют собой точки пересечения линий, соединяющих точку пара и родников, с линией растворимости кварца (Рисунок 6.3, точки А и Б). Проекции этих точек на ось энтальпии дают значения ~475 Дж/г для родника 15-7 и ~560 Дж/г для родника 15-10, что соответственно относится к температурам 113 °C и 133 °C. Полученные температуры соответствуют результатам расчётов по Si-геотермометру при адиабатическом охлаждении и Na-K-геотермометру (Nieva and Nieva, 1987).

Для точек 17-8 и 17-2, температуры которых, рассчитанные по разным геотермометрам, несколько отличались друг от друга, наблюдается иная картина. В случае, если до момента смешения кипения вод не происходит, то линия, соединяющая холодные воды и родник 17-2, пересекает кривую растворимости кварца в точке В, где значение энтальпии составляет ~900 Дж/г и соответствует температуре 211 °C. В случае, если кипение произошло до момента смешения, то проекция точки пересечения линии, проведённой через холодные воды и точку 17-2, и преломлённой через линию кипения (T = 100 °C, H = 419 Дж/г) и кривую максимальной потери пара с линией растворимости кварца (точка  $\Gamma$ ), соответствует значению энтальпии ~640 Дж/г, что относится в температуре 152 °C. Для родника 17-8 точка пересечения с кривой растворимости кварца (точка Д) относится к значению энтальпии ~ 450 Дж/г и соответствует температуре 108 °C. Результаты оценки температур на глубине циркуляции с помощью модели смешения представлены в таблице 6.2.

Таким образом, температуры на глубине циркуляции азотных термальных вод, оценённые с помощью различных методов, отличаются друг от друга. Диаграмма Si-

87

энтальпия наглядно демонстрирует смешение подавляющей части азотных терм с более холодными водами по мере их движения на поверхность. В этой связи, при выборе метода оценки глубинных температур рассматриваемых вод следует отдавать предпочтение Na-K-геотермометру (Fournier, 1979), поскольку в отличие от Si-геотермометров, в большей степени учитывает влияние смешения вод и отражает реальные условия температурного режима на глубине циркуляции терм. Однако, принимая во внимание то, что азотные термы приурочены к гранитным породам, а концентрации Si в 10 раз выше Na и К (Геологическая эволюция..., 2007), то можно предположить, что вариация концентраций Na и K в термах в большей степени подвержены влиянию процессов растворенияосаждения, а, следовательно, принимать допущение отсутствия поступления или удаления из раствора этих компонентов нельзя. В этой связи, более корректными результатами оценки глубинных температур азотных терм являются полученные с помощью модели смешения.

Таблица 6.2 – Результаты расчётов температур циркуляции азотных термальных вод с помощью диаграммы смешения Si-энтальпия

D	Нет кипени	я до смешения	Кипение до смешения							
Родник	Н, Дж/г	t, °C	Н, Дж/г	t, °C						
17-2	~950	222	~630	150						
17-8	~450	108	~450	108						
157	Не смешанные									
15-7		Н ≈ 475 Дж/г; t = 113 °С								
15-9	~910	213	~660	155						
L-5	~710	168	~550	131						
L-2	~900	211	~530	126						
L-3	~750	177	~500	119						
L-1	~800	189	~540	129						
17-7	~1000	233	~533	127						
15 10	Не смешанные									
15-10	Н ≈560 Дж/г; t = 133 °С									
17-6	~950	221	~510	121						
15-8	~1040	241	~610	145						

Таким образом, температура азотных термальных вод провинции Цзянси на глубине циркуляции составляет от 108 до 155 °C. При этом, глубина циркуляции азотных термальных вод, рассчитанная по формуле 6.8 с учётом температур на глубине и геотермального градиента (Wan, 2012), варьирует от 3,4 до 5,7 км.

## 6.1.2. Оценка глубинных температур термальных вод с повышенным СО2

Температуры на глубине циркуляции термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> оценивались аналогичным образом с помощью различных химических геотермометров, результаты представлены в таблице 6.3.

**Таблица 6.3** – Результаты расчётов глубинных температур термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> по разным геотермометрам

Howen				t(Na-K)	t(Na-K)	t(Na-K-Ca)	t(Na-K-Ca)
помер	t <sub>разг.</sub>	t(Si)кондук.	t(Si) <sub>адиабат.</sub>	(Fournier,	(Nieva and	(Fournier and	(Кононов,
родника				1979)	Nieva, 1987)	Truesdell, 1973)	1983)
15-3	58	147	141	206	194	320	125
15-6	43	141	136	184	171	276	104
H-7	44	126	124	156	144	249	91
Н-3	37	124	121	160	148	249	90
15-4	55	162	153	178	166	309	117
H-2	48	134	130	222	209	356	138
H-6	48	155	147	178	165	306	115
15-5	72	127	124	167	155	260	97
H-4	73	126	123	154	142	249	92
15-5-1	71	123	121	147	135	238	86
15-2-2	53	108	108	426	409	403	161
15-2-1	41	97	98	460	442	418	166
17-4	29	60	66	290	275	216	101
17-5	32	55	62	352	336	170	108
15-1	36	125	122	467	449	531	197
H-1	25	137	132	234	220	369	112
H-5	27	95	97	203	190	347	102
Мин.	25	55	62	147	135	170	86
Макс.	73	162	153	467	449	531	197

Полученные с помощью Na-K- и Na-K-Ca-геотермометров (Fournier and Truesdell, 1973) температуры на глубине циркуляции оказались завышенными, варьирующие от 135 до 531 °C. При этом корреляционные связи с температурой разгрузки отсутствуют. Вероятно, причиной этому служит поступление CO<sub>2</sub> в систему вода-порода, которое ускоряет процессы растворения горных пород, что в свою очередь увеличивает концентрации химических элементов в растворе. Кроме этого, поступление CO<sub>2</sub> может быть не постоянным, а порционным, поэтому концентрации химических элементов варьируют в широком диапазоне, а разброс глубинных температур большой. В этой связи, на наш взгляд, Na-K-Ca-геотермометр (Кононов, 1983) наиболее полно отражает

реальные условия температурного режима термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> на глубине циркуляции, поскольку учитывает наличие CO<sub>2</sub> в системе. Результаты оценки температур на глубине циркуляции по Na-K-Ca (Кононов, 1983) составляют 86-197 °C.

Рассчитанные по Si-геотермометрам температуры близки к Na-K-Caгеотермометру и варьируют от 55 до 162 °C при кондуктивном охлаждении и от 62 до 153 °C при адиабатическом охлаждении. Возможно такие заниженные температуры, по сравнению с Na-K-Ca-геотермометром (Кононов, 1983), являются результатом смешения термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> по мере их движения на поверхность или следствием того, что Si-геотермометр не учитывает поступление CO<sub>2</sub>.

Результаты оценки смешения рассматриваемых терм с более холодными водами с помощью диаграммы смешения Si-энтальпия показали, что меньшая часть термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> подвержена разбавлению (Рисунок 6.4).



Рисунок 6.4 – Расположение фигуративных точек термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> провинции Цзянси на модели смешения Si-энтальпия

Если кипение не произошло до момента смешения, то линии, соединяющие точки холодных и термальных вод, пересекают кривую растворимости кварца в диапазоне точек A и Б. Проекции этих точек на ось энтальпии относятся к значениям 490 и 1260 Дж/г, что соответственно равно 117 и 285 °C. Если кипение произошло до момента смешения, то линия смешения пересекает кривую растворимости кварца в точках В и Г, проекции которых относятся к значениям энтальпии 450 и 700 Дж/г, и соответственно к температуре 108 и 166 °C. Полученные результаты близки к глубинным температурам, полученным с помощью Na-K-Ca-геотермометра (Кононов, 1983), и корректируют результаты по Si-геотермометрам.

Диапазон температур глубины циркуляции для группы термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, не смешанных с холодными водами находится между точками Д и Е (Рисунок 6.4). Проекции этих точек относятся соответственно к значениям энтальпии 500 и 650 Дж/г, что относится к температурам 119 и 154 °C. Результаты оценки температур на глубине циркуляции термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> с помощью модели смешения представлены в таблице 6.4.

		Не смешанные					
Domme	Нет кипения	до смешения	Кипение	до смешения	Долини	H,	+ %
годник	Н, Дж/г	t, °C	Н, Дж/г	t, °C	годник	Дж/г	ι, υ
15-5	~800	179	~600	143	15-3	~590	140
H-4	~800	189	~575	137	15-6	~550	131
15-2-2	~790	186	~570	135	H-7	~500	119
15-2-1	~800	189	~590	141	H-3	~500	119
15-5-1	~760	179	~600	143	15-4	~650	154
17-4	~390	94	~390	94	H-2	~540	129
17-5	~490	117	~450	108	H-6	~600	143
H-5	~1260	285	~700	166	15-1	~500	119
Мин.	~419	94	~390	94	H-1	~550	131
Макс.	~825	285	~700	166	Мин.	~500	119
					Макс.	~650	154

Таблица 6.4 – Результаты оценки температур на глубине циркуляции по диаграмме смешения Si-энтальпия

Таким образом, глубинные температуры термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, оценённые с помощью различных методов, отличаются друг от друга. Диаграмма Siэнтальпия наглядно демонстрирует как наличие факта разбавления терм более холодными водами, так и его отсутствие. В этой связи, при выборе метода оценки глубинных температур рассматриваемых вод следует отдавать предпочтение Na-K-Caгеотермометру (Кононов, 1983), поскольку в отличие от Si-геотермометров, данный геотермометр учитывает влияние смешения вод и поступление CO<sub>2</sub> в систему. Тем не менее, Na-K-Ca-геотермометр (Кононов, 1983) также может давать ошибочные результаты ввиду пределов применения (Nicholson, 1993). Данный геотермометр не может быть использован для вод, равновесных с кальцитом, поскольку потери Ca за счёт осаждения кальцита приводят к завышенным температурам по Na-K-Ca-геотермометру, что и получилось в ряде случаев с рассматриваемыми термами. Так как большая часть термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> равновесна с кальцитом (Раздел 5.1), то более корректными результатами оценки температур на глубине циркуляции являются полученные с помощью модели смешения.

В этой связи, температура термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> провинции Цзянси на глубине циркуляции составляет от 94 до 166 °C. Глубины циркуляции термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, рассчитанные по формуле 6.8 с учётом температур на глубине циркуляции и геотермального градиента (Wan, 2012), варьируют от 2,9 до 5,7 км.

#### 6.2. Концептуальная модель формирования термальных вод

Формирование термальных вод начинается с атмосферных осадков, что подтверждается данными по изотопному составу воды (Н и О), согласно которым исследуемые воды относятся к метеорным (Раздел 4.3.1). На рисунке 6.5 представлена концептуальная модель формирования термальных вод провинции Цзянси.

Область питания *термальных вод с повышенным CO*<sub>2</sub> находится на высоте от 369 до 763 м над уровнем моря (Раздел 4.3.1). Атмосферные осадки по тектоническим разломам проникают в недра, принося с собой определенный набор химических элементов и газовой фазы, взаимодействуют с горными породами, сложенными в основном алюмосиликатными минералами, и нагреваются по мере погружения на глубину (Рисунок 6.5). Взаимодействие воды с алюмосиликатами протекает по реакции гидролиза (6.9) (Келлер, 1963).

$$MSiAlO_{n} + H_{2}O = Mn^{+} + [Si(OH)_{0-4}]_{n} + [Al(OH)_{6}]_{n}^{3-} + OH^{-}$$
(6.9)

где n относится к неопределённым атомным отношениям; о и t – соответственно к октаэдрическим и тетраэдрическим координациям; М обозначает металлические катионы.



1 – азотные термальные воды; 2 – термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub>; 3 – проникновение атмосферных осадков в горные породы; 4 – тепловой поток; 5 – движение термальных вод; 6 – глубинные разломы; 7 – поступление CO<sub>2</sub> в систему; 8 – граниты юрского возраста; 9 – юрские отложения (песчаный сланец, конгломерат, песчаник); 10 – триасовые отложения (песчаные сланцы, конгломераты, алевролит, угольные пласты); 11 – пермские отложения (известняк, кремнистый известняк, аргиллиты, угольные сланцы); 12 – каменно-угольные отложения (известняк, конгломерат, песчаный сланец); 13 – протерозойские отложения (известняк, алевролит, песчаник, конгломерат, сланец, кремнезём).

Рисунок 6.5 – Концептуальная модель формирования термальных вод провинции Цзянси

93

Согласно результатам расчёта глубины и температуры циркуляции термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> (Раздел 6.1.2), преобразованные в результате взаимодействия с породой атмосферные осадки достигают глубины 2,9-5,7 км и нагреваются до 94-166 °С.

На начальных этапах взаимодействия исследуемых вод с горными породами, в соответствии с законами термодинамики, образуется каолинит, например, по реакции (6.10) (Шварцев, 2010, 2012, 2014). Следует подчеркнуть, что образование вторичных минералов мере взаимодействия вод с горными породами происходит ПО последовательно в соответствии с законами растворимости: первыми образуются последними – минералы малорастворимые, легкорастворимые (Геологическая эволюция..., 2007).

$$2Al^{3+} + 6OH^{-} + 2H_4SiO_4 = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O$$
(6.10)

Образование каолинита приводит к изменению соотношения Si и Al в растворе, а именно к связыванию практически всего Al, поступающего в раствор, и части Si, необходимой для построения кристаллической решётки минерала. Следовательно, масштабы образования каолинита определяются количеством поступающего в раствор Al, а не Si, т.к. содержание Si в горных породах выше Al.

Поскольку взаимодействие воды с вмещающими породами не прекращается, то кремний и основные катионы продолжают концентрироваться в растворе, наряду с гидроксильной группой OH<sup>-</sup>, что способствует достижению равновесия с гидрослюдами (6.11) и монтмориллонитами (6.12) (Шварцев, 2010, 2012, 2014).

 $0.38K^{+} + 2.38Al^{3+} + 3.62H_4SiO_4 + 7.52OH^{-} = K_{0.38}Al_{2.38}O_{10}(OH)_2 + 10H_2O$ (6.11) $0,167Ca^{2+} + 2,33Al^{3+} + 3,67H_4SiO_4 + 7,32OH^- = Ca_{0,167}Al_{2.33}O_{10}(OH)_2 + 10H_2OH^- +$ 

(6.12)

Для образования иллита и монтмориллонитов по сравнению с каолинитом требуется большее количество  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , Si и Al и, соответственно, требуется более длительное время для их накопления в растворе. Взаимодействуя с горными породами, вода постоянно растворяет минералы, что сопровождается увеличением значений величины рН раствора и, при достижении благоприятных условий, образованием вторичных минералов. Однако, при поступлении СО<sub>2</sub> в систему ход эволюционного развития несколько меняется.

В систему вода-порода СО2 поступает по разломам или по зонам контакта интрузивных пород и углесодержащих сланцев и, согласно (Chen, 2008; Sun et al., 2014), является преимущественно мантийного и реже органического происхождения. Вполне вероятно, наиболее активно  $CO_2$  мантийного генезиса поступает в юго-восточной части провинции, характеризующейся повышенной сейсмической активностью, где в основном распространены термы с высокими концентрациями  $CO_2$  (Рисунок 3.1) (Sun et al., 2007; Chen 2008).

Поступление CO<sub>2</sub> обеспечивает нейтрализацию ОН<sup>-</sup>, образованной в результате гидролиза алюмосиликатных минералов (6.13).

$$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{OH}^- = \mathrm{HCO}_3^- \tag{6.13}$$

С учётом того, что растворимость  $CO_2$  с ростом температуры уменьшается, то в условиях более высоких температур  $OH^-$  нейтрализуется в меньшей степени, а вторичных минералов образуется несколько больше. Поэтому более горячие термы с повышенным  $CO_2$  оказываются менее солёными, но более щелочными (Рисунок 4.9) (Pauwels et al., 2007; Kaszuba et al., 2013; Гусева, 2018).

Следующим минералом, формирующимся после монтмориллонита, является кальцит, для образования которого требуется более длительное взаимодействие с горными породами. Образование кальцита подвержено влиянию нескольких факторов. С одной стороны, кальцит формируется при pH > 7,25 и концентрации Ca<sup>2+</sup> 12-89 мг/л, что характерно для термальных вод с  $P_{CO_2}$  до 55·10<sup>-3</sup> атм. (Рисунок 6.6 а). С другой стороны, для терм, где концентрации свободной углекислой кислоты превышают 500 мг/л, условия равновесия с кальцитом несколько смещаются, и насыщение достигается при меньших значениях pH от 6,5, но больших концентрациях кальция, 90-139 мг/л (Рисунок 6.6 б).



Рисунок 6.6 – Условия достижения равновесия с кальцитом в термальных водах с повышенным СО<sub>2</sub> провинции Цзянси

Установление равновесия терм с глинистыми минералами, гидрослюдами и кальцитом является геохимическим барьером, замедляющим концентрирование в растворе химических элементов, в частности Ca<sup>2+</sup>. После наступления равновесия с кальцитом и с уменьшением содержания кальция, но увеличением концентраций F<sup>-</sup> за счёт непрерывного растворения первичных минералов, наступает равновесие с флюоритом (Рисунок 5.1 в).

Наличие углекислоты в составе термальных вод с повышенным  $CO_2$  оказывает значительное влияние на характер их взаимодействия с горными породами. Поступление  $CO_2$  в систему приводит к повышению кислотности водной среды и увеличению интенсивности растворения минералов (Рисунок 5.6 б), вследствие чего рассматриваемые воды становятся агрессивными по отношению к горным породам, что, в свою очередь, сопровождается накоплением большего количества химических элементов в растворе (Рисунок 5.4) и, соответственно, ростом минерализации терм. Кроме этого, более кислая среда не является благоприятной для формирования разнообразного набора вторичных минералов, поэтому для термальных вод с повышенным  $CO_2$  характерны наибольшие площади активной поверхности растворяемых минералов или площади контакта терм с первичными минералами (Рисунок 5.6 а).

Подавляющее большинство термальных вод с повышенным СО<sub>2</sub> останавливаются на стадии образования флюорита и не способны перейти на следующий этап развития системы вода-порода. Лишь в единичных случаях термы достигают равновесия с ломонтитом и альбитом. Таким образом, согласно теории о геологической эволюции вода-порода (Геологическая эволюция..., 2007), термальные системы воды с повышенным СО<sub>2</sub> находятся на ранней стадии развития системы вода-порода, которая характеризуется разнообразным составом терм, высокой солёностью, кислой обстановкой водной среды, высоким РСО2, повышенной агрессивностью к горным породам, достижением состояния равновесия с каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом и флюоритом, и максимальными площадями активных поверхностей минералов.

Наряду с процессами растворения-осаждения минералов, на формирование состава терм также оказывают влияние окислительно-восстановительные процессы. При движении вод от области питания на глубину и её взаимодействии с горными породами происходит окисление сульфидов, например, пирита, с помощью кислорода,

96

поступающего в систему в приповерхностных условиях и присутствующего в газовом составе атмосферных осадков. В результате химического окисления сульфидов в воде формируется  $SO_4^{2^-}$ . По мере движения на глубину большая часть кислорода расходуется на окисление, поэтому его содержание значительно уменьшается. Процесс окисления сульфидов продолжается на глубине в анаэробных условиях, но уже протекает не с помощью  $O_2$ , а за счёт других переменно-валентных элементов. По мере движения на глубину и при нагревании вод окисление сульфидов происходит горячей водой или её парами и протекает по реакции (6.14) (Гриненко, Гриненко, 1974):

$$3FeS_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + SO_2 + 5H_2S + H_2$$
(6.14)

Полученный сернистый газ (SO<sub>2</sub>), растворённый в воде при температуре 100 °C, подвержен диспропорционированию не только с образованием элементной серы (S<sup>0</sup>), но и с образованием сульфатов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) согласно реакции (6.15).

$$3SO_2 + 2H_2O = S^0 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$
(6.15)

Это, в свою очередь, объясняет доминирование сульфатной серы среди всех форм в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub>, и присутствие элементной серы S<sup>0</sup> (Таблица 4.8).

Кроме этого, наряду с окислением сульфидов, в системе протекает и процесс восстановления сульфатной серы в основном в присутствии толерантных к высокотемпературным условиям бактерий в термальных водах, т.е. термофильных сульфатредуцирующих бактерий (Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981). О биогенном происхождении сульфидной серы свидетельствует высокий коэффициент изотопного фракционирования (1,019-1,028), рассчитанный на основе значений изотопных отношений для растворенных сульфидных и сульфатных форм серы (Таблица 4.10). Реакция диспропорционирования сернистого газа (6.15) не может привести к таким высоким значениям коэффициента изотопного фракционирования при рассматриваемом температурном режиме (Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981). Поэтому образование сульфидной серы обязано бактериальной сульфатредукции, протекающей по реакции (6.16).

$$SO_4^{2-} + [C] + 2H_2 + H^+ = H_2S + H_2O + HCO_3^-$$
 (6.16)

Источником энергии для термофильных сульфатредуцирующих бактерий и, в целом, для образования органического вещества в глубоких гидротермальных системах может быть водород, частично формирующийся согласно реакциям 6.14 и 6.15. Широкое распространение таких бактерий в термах связано с повышенной растворимостью водорода в условиях высокого гидростатического давления (Merkel et al., 2016). Кроме этого, содержание С<sub>орг.</sub> в термальных водах с повышенным СО<sub>2</sub>, составляющее 0,3-1,6 мг/л (Таблица 4.11), является достаточным для протекания реакции бактериальной сульфатредукции (6.16) (Глобальный..., 1983).

О возможности протекания реакции (6.16) в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> свидетельствует также более лёгкий изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона, δ<sup>13</sup>C(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) которого в некоторых родниках составляет от -17,6 до -13,5 ‰ (Таблица 4.11).

Таким образом, полученные данные по различным формам серы и изотопному составу её растворенных сульфидных и сульфатных форм показывают, что распространение серы в различных формах в термальных водах с повышенным СО2 является продуктом нескольких одновременно протекающих процессов. С одной стороны, окисление сульфидов горячим паром или водой на глубине протекает с образованием H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> и с дальнейшим разделением остаточного SO<sub>2</sub> с формированием  $S^0$  и  $SO_4^{2-}$ . Ближе к поверхности, по мере поднятия терм с глубины к зоне разгрузке, возникают ещё более благоприятные условия для формирования элементной формы, где сульфидная сера окисляется не только при участии бактерий, но также при помощи поступающего в систему кислорода, т.е. на границе анаэробных и аэробных условий (Хи et al., 2013, Poser A., 2013; Борзенко, 2018). В зоне разгрузки промежуточные частицы серы (S<sup>0</sup>, S<sub>2</sub>O3<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) окисляются до образования SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в условиях увеличения содержания кислорода (Kaasalainen and Stefansson, 2011). Следовательно, концентрации восстановленных форм серы уменьшаются, а содержание окисленной серы в термальных водах с повышенным СО<sub>2</sub> увеличивается. С другой стороны, возможность бактериального восстановления наиболее окисленных видов серы появляется во время движения термальных вод в зону разгрузки или их охлаждения, но в условиях отсутствия растворённого кислорода. Это приводит к значительному изотопному фракционированию серы, которая протекает с обогащением сульфатной серы тяжёлым наоборот, новообразованной сульфидной серы лёгким изотопом изотопом и, (Таблица 4.11).

Доминирование элементной серы среди восстановленных форм в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> доказывает, что процессы окисления сульфидной серы являются наиболее значительными. Очевидно, что высокое парциальное давление CO<sub>2</sub> в

98

термах подавляет процесс бактериального восстановления сульфат-ионов, что, в свою очередь, увеличивает концентрации сульфатов и кислотность термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>.

При движении на поверхность в некоторых случаях термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub> подвергаются смешению с более холодными грунтовыми водами, что приводит к уменьшению концентраций CO<sub>2</sub>, минерализации и температуры вод. На понижение температуры также влияет теплообмен с окружающей средой. Поэтому в местах разгрузки терм на высоте 69-310 м над уровнем моря (Раздел 6.1.2) температура воды составляет 25-73 °C, а описанные выше процессы способствуют формированию термальных вод с  $P_{CO_2}$  выше равновесного с атмосферным, кислой обстановкой водной среды, высокой минерализацией, с преобладанием сульфатной и элементной серы, относящиеся к разнообразным от HCO<sub>3</sub>-Na до SO<sub>4</sub>-Na типам и находящиеся на стадии образования флюорита.

Область питания *азотных термальных вод* находится выше, чем термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub>, и располагается на высоте 525-1272 м над уровнем моря (Раздел 4.3.1). Атмосферные осадки проникают в недра, принося с собой определённый набор химических элементов и газ, в частности азот, поскольку, согласно (Sun et al., 2014), термы насыщены азотом атмосферного генезиса. Согласно результатам расчётов глубины и температуры циркуляции азотных терм (Раздел 6.1.1), исследуемые воды по разломам погружаются на глубину 3,4-5,7 км, нагреваются до 108-155 °C и непрерывно взаимодействуют с горными породами по мере движения от области питания к области разгрузки (Рисунок 6.5).

Взаимодействие азотных термальных вод с горными породами также происходит по механизму гидролиза (6.9) и сопровождается поступлением катионов в раствор, образованием вторичных минералов и гидроксильной группы ОН<sup>-</sup>, что в свою очередь приводит к росту pH раствора. На начальных стадиях эволюционного развития системы вода-порода азотные термы формируют аналогичный набор минералов, что и термальные воды с повышенным CO<sub>2</sub>. Первым минералом формируется каолинит, далее монтмориллониты и кальцит.

Согласно последовательности образования вторичных минералов (Шварцев, 1998; Геологическая эволюция..., 2005, 2007), флюорит образуется после кальцита. После насыщения раствора к кальциту, геохимическая обстановка становится особенно благоприятной для роста содержаний  $F^-$  в растворе, что подтверждается ростом концентраций  $F^-$  по мере уменьшения содержания Ca<sup>2+</sup> (Рисунок 4.6). Считается (Замана, 2000 б; Шварцев, 2017; Shvartsev et al., 2018), что источником фтора могут выступать любые минералы с кларковыми концентрациями  $F^-$ , а не флюорит, поскольку последний образуется наряду с другими вторичными фазами. Если бы источником  $F^-$  служили флюорит, то равновесие с ним не достигалось (Замана, 2000 б; Шварцев, 2017; Shvartsev et al., 2018). Выявленное равновесие термальных вод исследуемого региона с фторапатитами (Таблица 5.1) также исключает их из ряда потенциальных источников фтора в термах.

Отсутствие поступления  $CO_2$  в систему, приводит к накоплению OH<sup>-</sup> в растворе, соответственно, и росту значений величины pH на протяжении всего времени взаимодействия с горными породами. Наряду со значениями величины pH, увеличиваются и масштабы вторичного минералообразования. Поэтому система азотные термальные воды–горные породы после достижения равновесия с флюоритом продолжает своё эволюционное развитие. С повышением температуры, на следующем этапе взаимодействия, вода становится насыщенной по отношению к альбиту, биотиту и микроклину, которые больше не будут растворяться, они начинают осаждаться в новые минеральные комплексы (Shvartsev et al., 2018). Например, формирование альбита происходит по реакции (6.17).

$$Na^{+} + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 4OH^{-} = NaAlSi_3O_8 + 8H_2O$$
(6.17)

Образованию альбита способствуют значения величины pH > 8 и концентрации Na<sup>+</sup> более 50 мг/л, для накопления которого создаются благоприятные условия после связывания Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> вторичными минералами. При этом следует отметить, что значительно большая часть Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> связывается вторичными минералами, чем Na<sup>+</sup>, поэтому в катионном составе азотных термальных вод всегда доминирует натрий.

Постоянный рост рН и достижение равновесия с большим набором минералов приводит к увеличению доли химических элементов, связываемых вторичными фазами, следовательно, и к уменьшению количества химических элементов, накапливающихся в растворе. В этой связи минерализация азотных термальных вод не превышает 0,5 г/л, а значения рН > 8, что является не характерным для большинства природных вод, с ростом солёности которых увеличиваются значения величины рН (Шварцев, 1998). Это объясняется тем, что, не смотря на постоянное растворение водой эндогенных

алюмосиликатов, в процессе эволюции системы «азотные термы–горные породы» наступает такой момент, когда большая часть переходящих в раствор элементов связывается вновь образуемыми минералами: Са - кальцитом, монтмориллонитом, цеолитами, Mg - глаукофаном, тальком, хлоритом, цеолитами, Na - альбитом, цеолитами, K - иллитом, мусковитом, микроклином и др. Тем самым в системе устанавливается не только химическое, но и динамическое равновесие, обеспечивающее равенство поступающих в раствор и выпадающих из него элементов. Соответственно рост минерализации воды прекращается, и воды остаются низкоминерализованными, но высокощелочными (Шварцев и др., 2015; Шварцев, 2015; Shvartsev et al., 2018). Это объясняет выявленную взаимосвязь минерализации и pH (Рисунок 4.1), где с ростом солёности pH терм уменьшается. Подобная связь pH и минерализации характерна не только для исследуемых вод, но и для многих термальных и высокощелочных содовых вод (Чудаев, 2003; Шварцев и др., 2015; Шварцев, 2015; Shvartsev et al., 2018; Лепокурова, 2018).

Кроме этого, в процессе непрерывного взаимодействия азотных термальных вод с горными породами и постоянного роста pH интенсивность растворения и площади активных поверхностей минералов уменьшаются (Рисунок 5.6), возможно, за счёт образованных вторичных фаз, частично перекрывающих первичные минералы. Снижение интенсивности растворения минералов, в свою очередь, также препятствует поступлению химических элементов в раствор, а соответственно и росту минерализации (Раздел 5.2).

Согласно теории о геологической эволюции системы вода-порода (Геологическая эволюция..., 2007), азотные термы провинции Цзянси находятся на более поздней стадии развития системы вода-порода, на стадии образования альбита, для которой характерны HCO<sub>3</sub>-Na тип вод, низкая минерализация, высокие значения pH, достижение равновесия с каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом, флюоритом, альбитом, низкая интенсивность растворения алюмосиликатов и минимальные площади контактов терм с минералами.

По мере движения азотных терм на глубину в системе также протекает процесс окисления сульфидов кислородом, а в более высокотемпературных и анаэробных условиях на глубине циркуляции по реакциям (6.14-6.15), продуктами которых являются  $S^0$  и  $SO_4^{2-}$ . Сформированная в процессы взаимодействия воды с горными породами

101

щелочная среда и восстановительная обстановка способствуют росту концентраций восстановленной серы (Рисунок 4.15) и её распространению преимущественно в сульфидной форме. В щелочных условиях при наличии элементной серы обычно образуются такие промежуточные соединения как полисульфиды, политионаты, сульфиты, которые быстро переходят в тиосульфаты, поскольку последние являются наиболее устойчивыми в щелочной среде (Roy and Trudinger, 1970; Trudinger and Swaine, 1979; Ohmoto and Lasaga, 1982; Xu et al., 2013; Poser et al., 2013; Borzenko and Zamana, 2011). Поэтому тиосульфаты, являясь продуктом реакции диспропорционирования, зачастую обнаруживаются в водах в условиях отсутствия серы более низких степеней окисления (Neretin et al., 1996; Борзенко, 2018). В этой связи, наряду с преобладающей сульфидной серой среди восстановленных форм, тиосульфаты содержатся в несколько больших количествах в азотных термальных водах по сравнению с термами с повышенным CO<sub>2</sub>. Кроме этого, присутствие элементной серы среди восстановленных форм и доминирование сульфатной серы в азотных термах также подтверждает протекание процесса окисления сульфидов (6.14-6.15).

Однако, окисление сульфидов играет менее значимую роль в формировании серы в азотных термах, чем сульфатредукция. Об этом свидетельствуют значительно меньшие концентрации  $SO_4^{2-}$  и более высокие концентрации восстановленных форм в азотных термах. Обогащение тяжёлым изотопом  $SO_4^{2-}$  и лёгким изотопом  $S^{2-}$ , а также высокое значения коэффициента фракционирования (1,019-1,028)отражает взаимосвязь биогеохимических процессов И биогенное происхождение сульфидной серы (Рисунок 4.19) (Гриненко, Гриненко, 1974).

Поскольку, реакция диспропорционирования (6.14-6.15) не может привести к таким высоким значениям коэффициента изотопного фракционирования при рассматриваемом температурном режиме, в азотных термах, наряду с окислением сульфидов, также протекает процесс восстановления сульфатной серы с помощью термофильных сульфатредуцирующих бактерий по реакции (6.16) (Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981). Кроме этого, количество органического вещества в азотных термах составляет 0,3-0,6 мг/л (Таблица 4.11), также являющееся достаточным для протекания реакции (6.16).

Восстановление SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при участии бактериальных процессов также подтверждается данными изотопного состава углерода растворенных HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Ohmoto and

102

Goldhaber, 1997), которые для азотных терм составляют от -25,7 до -14,4 ‰ (Таблица 4.11). Полученные вариации  $\delta^{13}C(HCO_3^-)$  свидетельствуют о биохимическом генезисе углерода (Галимов, 1968). В этой связи, наиболее лёгкий изотопный состав водорастворённого углерода свидетельствует о значительном участии биохимических факторов в формировании  $HCO_3^-$ .

Таким образом, распространённость серы в различных формах в азотных термальных водах также контролируется несколькими процессами: окислением сульфидов горячим паром или водой на глубине, продуктами которого являются  $S^0$  и  $SO_4^{2-}$ , и бактериальной сульфатредукцией, приводящей к значительному изотопному фракционированию. При движении на поверхность кислоторастворимые сульфиды окисляются кислородом или при участии бактерий (Глобальный..., 1983), в результате чего образуются  $S^0$  и  $S_2O_3^{2-}$ . В зоне разгрузки промежуточные частицы серы окисляются до образования  $SO_4^{2-}$  в условиях увеличения содержания кислорода, что приводит к доминированию сульфатной серы над восстановленными формами.

Преобладание сульфидной серы среди восстановленных форм, более низкие концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, высокий коэффициент изотопного фракционирования серы и лёгкий изотопный состав водорастворённого углерода свидетельствуют о том, что более значимым процессом в формировании серы в щелочных азотных термальных водах является бактериальное восстановление сульфатов.

При движении на поверхность большая часть азотных терм подвержена смешению с более холодными водами (Рисунок 6.3). Поэтому в местах разгрузки терм на высоте 219-369 м над уровнем моря температура воды составляет 27-83 °C, а описанные выше процессы способствуют формированию щелочных низкоминерализованных азотных терм с преобладанием сульфатной серы и сульфидной формы среди восстановленной серы, относящиеся HCO<sub>3</sub>-Na до HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na типам и находящиеся на стадии образования альбита.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование терм начинается с атмосферных осадков, которые по тектоническим разломам проникают в недра до глубины 3-6 км и нагреваются до 108-166 °C, принося с собой определённый набор химических элементов и газовой фазы и непрерывно взаимодействуют с горными породами. По мере взаимодействия вода-порода в раствор поступают химические элементы, образуется вторичный минерал и геохимическая среда, формирующаяся за счёт поступления гидроксильной группы ОН<sup>-</sup> и CO<sub>2</sub>. Вторичные минералы формируются последовательно и выступают в роли геохимических барьеров на пути концентрирования химических элементов в растворе, что является одним из определяющих факторов формирования состава термальных вод.

При поступлении CO<sub>2</sub> в систему кислотность раствора увеличивается, воды контактируют с большей по площади активной поверхностью минералов, что в совокупности способствует повышению агрессивности терм по отношению к горным породам, а соответственно повышению интенсивности растворения и накоплению большего количества химических элементов. Наряду с этим, термы с более кислой средой способны образовать менее разнообразный набор вторичных минералов. К таким водам относятся термы с повышенным CO<sub>2</sub>, находящиеся на более ранней стадии эволюционного развития системы вода-порода, на стадии образования флюорита, т.е. воды насыщены к каолиниту, монтмориллониту, кальциту и флюориту, которые связывают незначительную часть химических элементов. Поэтому термы с повышенным CO<sub>2</sub> обладают высокой минерализацией (до 4 г/л).

Отсутствие потока CO<sub>2</sub> в систему «азотные термы–горные породы» приводит к непрерывному росту значений величины pH раствора, что способствует образованию более разнообразного набора вторичных минералов и достижению более поздней стадии эволюционного развития системы вода-порода, стадии образования альбита, т.е. воды равновесны не только с каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом и флюоритом, но и насыщены к ломонтиту, альбиту, мусковиту и биотиту. Такое разнообразие вторичных минералов способствует уменьшению площади контакта терм с первичными минералами, снижению интенсивности их растворения и связыванию большей части химических элементов, поэтому азотные термальные воды являются низкоминерализованными (до 0,5 мг/л), но высокощелочными. Кроме этого, разная геохимическая обстановка в рассматриваемых водах оказывает влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов, участвующих в формировании серы, поведение которой в азотных термах и термальных водах с повышенным  $CO_2$  контролируется несколькими процессами. С одной стороны, окисление сульфидов горячим паром или водой на глубине протекает с образованием S<sup>0</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. С другой стороны, возможность бактериального восстановления наиболее окисленных форм серы появляется во время движения термальных вод в зону разгрузки или их охлаждения, но в условиях отсутствия растворенного кислорода. Ближе к поверхности сульфидные формы окисляются кислородом или при участии бактерий. В результате образуются промежуточные частицы в области превращения серы, которые в зоне разгрузки окисляются до образования  $SO_4^2$ . Поэтому в исследуемых термах доминирующей является сульфатная сера, а концентрации восстановленных форм низкие.

В азотных термальных водах более значимым процессом в формировании серы является бактериальная сульфат редукция, поскольку сульфидная форма доминирует среди восстановленной серы, концентрации сульфатной формы по сравнению со второй группой терм ниже, а высокий коэффициент изотопного фракционирования серы и лёгкий изотопный состав водорастворённого углерода свидетельствуют о протекании биохимических процессов в системе. Напротив, доминирование элементной серы среди восстановленных форм в термальных водах с повышенным CO<sub>2</sub> доказывает, что процессы окисления сульфидов являются наиболее значительными, поскольку возможно высокое парциальное давление CO<sub>2</sub> в термах подавляет процесс бактериального восстановления сульфат-ионов. В результате, концентрация сульфатов и кислотность термальных вод с повышенным CO<sub>2</sub> выше, чем в азотных.

Таким образом, на юго-востоке Китая в пределах территории провинции Цзянси распространены выходы двух принципиально разных по составу термальных вод, каждая из которых представляет собой определенный этап геологический эволюции системы вода-порода. Поступающее по разломам в систему вода-порода CO<sub>2</sub> оказывает существенное влияние на протекание процессов растворения-осаждения минералов, геохимическую обстановку, процессы формирования химического состав терм и в целом на ход эволюционного развития системы вода-порода.

105

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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.

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. 27–39.

3. Барабанов, Л.Н. Азотные термы СССР / Л.Н. Барабанов, В.Н. Дислер. – М.: Геоминвод, 1968. – 120 с.

4. Басков, Е.А. Гидротермы Земли / Е.А. Басков, С.Н. Суриков. – Л.: Недра, 1989. – 243 с.

5. Борзенко, С.В. Геохимия и формирование содовых вод озера Доронинское (Восточное Забайкалье): дис. ... кан. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Борзенко Светлана Владимировна. – Томск, 2012. – 151 с.

6. Борзенко, С.В. Геохимия соленых озер Восточного Забайкалья: дис. ... док. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Борзенко Светлана Владимировна. – Томск, 2018. – 271 с.

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

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

9. Брагин, И.В. Термальные воды Сихотэ-Алиня (состав и условия формирования): дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Брагин Иван Валерьевич. – Томск, 2011. – 105 с.

10. Букаты, М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач / М.Б. Букаты // Известия Томского политехнического университета. – 2002.– Т. 305, Вып. 6. – С. 348-365.

11. 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.Волков, И.И. Метод определения восстановленных соединений серы в морской воде / И.И. Волков, Н.Н. Жабина // Океанология. – 1990. – Т. 30. – Вып. 5. – С. 778-782.

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

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

14. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

15. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / отв. ред. С.Л. Шварцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.

16. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 2: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / С.Л. Шварцев (и др.); отв. ред. тома Б.Н. Рыженко; ИНГГ СО РАН (и др.). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.

17. Гидрогеология Азии / под. Ред. Н.А. Маринова. – М.: Недра, 1974. – 576 с.

18. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека / Под. ред. Г.К. Скрябина [и др.]. – М.: Наука, 1983. – 421 с.

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

20. Гриненко, В.А. Геохимия изотопов серы / В.А. Гриненко, Л.Н. Гриненко. – М.: Наука, 1974. – 274 с.

21. Гусева, Н.В. Механизмы формирования химического состава природных вод в различных ландшафтно-климатических зонах горно-складчатых областей Центральной Евразии: дис. ... док. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Гусева Наталья Владимировна. – Томск, 2018. – 300 с.

22. Дислер, В.Н. Возможные направления эволюции углекислых вод и азотных терм областей новейшего горообразования / В.Н. Дислер // Бюл. МОИП. Отд. геол.. – 1971. – Т. 46. – Вып. 3. – С. 114-124.

23. 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.

24. Зайцев, И.К. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР / И.К. Зайцев, Н.И. Толстихин // М.: Недра, 1972. – 280 с.

25. Замана, Л.В. Особенности формирования карбонатной системы азотных термальных вод Забайкалья / Л.В. Замана, Е.В. Пиннекер // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 366. – № 6. – С. 803-805.

26. Замана, Л.В. О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / Л.В. Замана // Доклады академии наук. – 2000 а. – Т. 372. – № 3. – С. 361-363.

27. Замана, Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья / Л.В. Замана // Геология и геофизика. – 2000 б. – Т. 41. – № 11. – С. 1575-1581.

28. Замана, Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны / Л.В. Замана // Геохимия. –2000 в. – № 11. – С. 1159-1164.

29. Замана, Л.В. Сероводород и другие восстановленные формы серы в кислородной воде озера Доронинское (Забайкалье) / Л.В. Замана, С.В. Борзенко // ДАН. – 2007. – Т. 417. – № 2. – С. 232-235.

30. Замана, Л.В. Изотопы сульфидной и сульфатной серы в азотных термах Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) / Л.В. Замана, Ш.А. Аскаров, С.В. Борзенко, О.В. Чудаев, И.В. Брагин // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 435. – № 3. – С. 1-3.

31. Замана, Л.В. Элементная сера в воде озера Доронинское (Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, С.В. Борзенко // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 4. – С. 515-518.

32. 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.
33. Замана, Л.В. Азотные термы Хэнтэй-Чикойского нагорья (Юго-Восточное Забайкалье) / Л.В. Замана, Ш.А. Аскаров, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов // В сборнике: 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. – 2017. – С. 133-137.

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.

35. 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.

36. Зверев, В.П. Подземная гидросфера. Проблемы фундаментальной гидрогеологии / В.П. Зверев. – М.: Научный мир, 2011. – 260 с.

37. 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.

38. Карпов, Г.С. Современные гидротермы и ртутно-сурмяно-мышьяковое оруденение / Г.С. Карпов. – М.: Наука, 1988. – 183 с.

39. Келлер, У.Д. Основы химического выветривания // Геохимия литогенеза. Пер.с англ. М.: Мир. – 1963. – С.85-195.

40. Кононов, В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма / В.И. Кононов. – М.: Наука, 1983. – 216 с.

41. 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.

42. 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.

43. Копылова, Ю.Г. Уран и торий в природных водах Юго-Востока Алтае-Саянской области / Ю.Г. Копылова, Н.В. Гусева, К.Д. Аракчаа, А.А. Хващевская, И.С. Мазурова, О.Д. Аюнова, Ч.К. Ойдуп, К.М. Рычкова // В сборнике: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека Материалы V Международной конференции. ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", Российская академия наук, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ФГУП "Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами", ФГУГП "Урангео" и др. – 2016. – С. 339-345.

44. 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.

45. 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.

46. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его оформления /
В.Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.

47. Лебедев, Л.М. Современные рудообразеющие гидротермы / Л.М. Лебедев. – М.: Недра. – 1975. – 261 с.

48. Лепокурова, О.Е. Содовые подземные воды Юго-Востока Западной Сибири: геохимия и условия формирования: дис. ... док. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Лепокурова Олеся Евгеньевна. – Томск, 2018. – 217 с.

49. Ломоносов, И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны / И.С. Ломоносов. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.

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

51. Новиков, Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

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

53. Павлов, С.Х. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода-гранит» / С.Х. Павлов, К.В. Чудненко // Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090-1104.

54. Пилипенко, Г.Ф. Гидротермы кальдеры Ксудач / Г.Ф. Пилипенко, А.А. Разина,
С.М. Фазлуллин // Вулканология и сейсмология. – 2001. – № 6. – С. 1-15.

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

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

57. Пиннекер, Е.В. Изотопные исследования минеральных вод Монголии / Е.В. Пиннекер, Б.И. Писарский, С.Е. Павлова, В.С. Лепин // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – № 1. – с. 94-102.

 58. Плотникова, Г.Н. Сероводородные воды СССР / Г.Н. Плотникова. – М.: Недра, 1981. – 132 с.

59. 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.

60. 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.

61. Плюснин, А.М. Минеральные и термальные воды байкальской рифтовой зоны: геологические условия формирования, химический и изотопный состав / А.М. Плюснин // 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.

62. Рихванов, Л.П. Радиоактивность и радиоактивные элементы в гидросфере / Л.П. Рихванов // В сборнике: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека Материалы V Международной конференции. ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", Российская академия наук, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ФГУП

"Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами", ФГУГП "Урангео" и др. – 2016. – С. 549-557.

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

64. Стащук, М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала / М.Ф. Стащук. – М.: Недра, 1968. – 209 с.

65. Харитонова, Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии: происхождение и эволюция: дис. ... док. геол.-мин. наук / Харитонова Наталья Александровна. – Томск, 2013. – 321 с.

66. 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.

67. Харитонова, Н.А. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) / Н.А. Харитонова, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68-82.

68. Челноков, Г.А. Генезис подземных минеральных вод Раздольненского проявления (Приморский Край) / Г.А. Челноков, Н.А. Харитонова, Н.Н. Зыкин, О.Ф. Верещагина // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 6. – С. 65-72.

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

70. Чудаев, О. В. Геохимия и условия формирования современных гидротерм зоны перехода от азиатского континента к Тихому океану: автореф. дис. ... канд. геол.-мин.. наук: 25.00.07 / Чудаев Олег Васильевич. – Томск, 2002. – 56 с.

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

72. Чудаев, О.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня / О.В. Чудаев, В.А.
Чудаева, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 6. – С. 73-81.

73. 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.

74. Чудаев, О.В. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Н.А. Харитонова, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Е.Г. Калитина. – Владивосток: Дальнаука, 2017. – 152 с.

75. Шварцев, С.Л. Рудогенерирующие процессы в эволюционном развитии системы вода-порода / С.Л. Шварцев // Геология рудных месторождений. – 1994. – Т. 36. – № 3. – С. 261-270.

76. Шварцев, С.Л. Общая гидрогеология / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 425 с.

77. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

78. Шварцев, С.Л. Геохимия содовых вод межгорного бассейна Датун, провинция Шаньси, северо-западный Китай / С.Л. Шварцев, Я. Ванг // Геохимия. – 2006. – № 10. – С. 1097-1109.

79. Шварцев, С.Л. С чего началась глобальная эволюция? / С.Л. Шварцев // Вестник РАН. – 2010. – Т. 80. – № 3. – с. 235-244.

80. Шварцев, С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода-порода /С.Л.
Шварцев // Вестник РАН. – 2012. – Т. 82. – № 3. – С. 242-251.

81. Шварцев, С.Л. Как образуются сложности? / С.Л. Шварцев // Вестник РАН. –
2014. – Т. 84. – № 7. – С. 618-628.

82. Шварцев, С.Л. Основное противоречие, определившее механизмы и направленность глобальной эволюции / С.Л. Шварцев // Вестник РАН. – 2015. – Т. 85. – № 7. – С. 632-642.

83. Шварцев, С.Л. Равновесие азотных терм байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования / С.Л. Шварцев, Л. В. Замана, А. М. Плюснин, О. Г. Токаренко // Геохимия. – 2015. – № 8. – С. 720-733.

84. 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.

85. Шварцев, С.Л. Механизмы концентрирования фтора в азотных термах / С.Л.
Шварцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 105-115.

86. Шестакова, А.В. геохимия углекислых минеральных вод Северо-Востока Тувы:
дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Шестакова Анастасия Викторовна. – Томск, 2018.
– 271 с.

87. Aagard, P. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoritical consideration / P. Aagard, H.C. Helgeson // American Journal of Sciences. – 1982. – 282. – P. 237-285.

88. Abe, K. Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture, Japan / K. Abe // Bulletin of the Geological Survey of Japan. – 1986. – V. 37. –  $N_{2}$  9. – P. 479-489.

89. Adam, P. Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: The Sudetic Geothermal Region in Poland / P. Adam, D. Jan // Environmental Geology. – 2009. – V. 58. – P. 1629-1638.

90. Alçiçek, H. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey) / H. Alçiçek, A. Bulbul, M.C. Alçiçek // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2016. – V. 309. – P. 118-138.

91. Alçiçek, H. Origin and evolution of the thermal waters from the Pamukkale Geothermal Field (Denizli Basin, SW Anatolia, Turkey): Insights from hydrogeochemistry and geothermometry / H. Alçiçek, A. Bülbül, İ. Yavuzer, M.C. Alçiçek // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2019. – V. 372. – P. 48-70.

92. Alekseyev, V.A. Change in dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach equilibrium / V.A. Alekseyev, L.S. Medvedeva, N.L. Prisyagina, S.S. Meshalkin, A.I. Baladin // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – V. 61. – P. 1125-1142.

93. Allen, D.M. Determining the circulation depth of thermal spring in the southern Rocky Mountain Trench, south-eastern British Columbia, Canada, using geochemistry and borehole temperature logs / D.M. Allen, S.E. Graspy, D.A. Voormeij // Hydrogeology Journal.  $-2006. - V.14. - N_{2} 1-2. - P. 159-172.$ 

94. Ármannsson, H. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas / H. Ármannsson // Applied Geochemistry. – 2016. – V. 66. – P. 14-64.

95. Arnorsson, S. The chemistry of geothermal waters in Iceland-II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions / S. Arnorsson, E. Gunnlaugsson, H. Svavarsson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – V. 47. – P. 547-566.

96. Aubrey, L.Z. Sulfur cycling in a stratified Euxinic lake with moderately high sulfate:
Constraints from quadruple S isotopes / L.Z. Aubrey, A.Jr. Kamyshny, R.K. Lee, J. Farquhar,
H. Oduro, M.A. Arthur // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V. 74. – № 17. – P.
4953-4970.

97. 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. – V. 290. – P. 12-22.

98. Beckingham, L. E. Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment / L. E. Beckingham, E. H. Mitnick, C. I. Steefel [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 188. – 2016. – P. 310-329.

99. Bethke, C.M. The Geochemist's Workbench, Version 12.0: GWB Essentials Guide.
Aqueous Solutions / C.M. Bethke, B. Farrell, S. Yeakel. – Illinois, US: LLC Champaign, 2018.
– 159 p.

100. Bolourinejad, P. Effect of reactive surface area of minerals on mineralization and carbon dioxide trapping in a depleted gas reservoir / P. Bolourinejad, O.P. Shoeibi, R. Herber // International Journal of Greenhouse Gas Control. -2014. - V. 21. - P. 11-22.

101. Borzenko, S.V. Reduced forms of sulfur in the brine of saline-soda Lake Doroninskoe, Eastern Transbaikal region / S.V. Borzenko, L.V. Zamana // Geochemistry International.  $-2011. - V.49. - N_{\odot} 3. - P.253-261.$ 

102. Borzenko, S.V. Isotopic Composition and Origin of Sulfide and Sulfate Species of Sulfur in Thermal Waters of Jiangxi Province (China) / S.V. Borzenko, E.V. Zippa // Aquatic Geochemistry. – 2019. – V. 25. – Iss. 1-2. – P. 49-62.

103. 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. – V. 59. – P. 147-154.

104. Chen, G. The isotopic and chemical characteristics of geothermal fluids from the Western Fjords, Iceland and two selected hot spring areas in the Jiangxi province, SE-China. / G. Chen // Geothermal training programme. – 2008. – Report 13. – P. 125-156.

105. Chilakapati, A. RAFT: A simulator for reactive flow and transport of groundwater contaminants / A. Chilakapati // Pacific Northwest Laboratory. – Report PNL-10636. – 1995. – 137 p.

106. Chiocchini, U. A stratigraphic and geophysical approach to studying the deepcirculating groundwater and thermal spring, and their recharge areas, in Cimini Mountains-Viterbo areas, Central Italy / U. Chiocchini, F. Castaldi, M. Barbieri, V. Eulilli // Hydrology Journal. – 2010. – V. 18. – Nº 6. – P. 1319-1342.

107. Chiodini, G. Quantification of deep CO<sub>2</sub> 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.// Geology – 1999. – V. 159. – P. 205-222.

108. Craig, H. Isotopic variations in meteoric water / H. Craig // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702-1703.

109. Crossey, L.J. Degassing of mantle-derived CO<sub>2</sub> 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 // Geological Society of America Bulletin. – 2009. – V. 121. – P. 1034-1053.

110. Delalande, M. Fluid geochemistry of natural manifestations from the Southern Poroto–Rungwe hydrothermal system (Tanzania): Preliminary conceptual model / M. Delalande, L. Bergonzini, F. Gherardi, M. Guidi, L. Andre, I. Abdallah, D. Williamson // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2011. – V. 199, Iss. 1–2. – P. 127-141.

111. Deng, Y. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation / Y. Deng, D. K. Nordstrom, R. B. McCleskey // Geochemica et Cosmochemica Acta.  $-2011. - V.75. - N_{0} 16. - P. 4476-4489.$ 

112. Dong, Y. Contingent valuation of Yangtze finless porpoises in Poyang Lake, China: diss. ... Doktor der Wirtschaftswissenschaft / Y. Dong. – Leipzig, 2010. – 268 p.

113. Edmunds, W.M. Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis Granite (Cornwall. England): Natural processes and reaction during Hot Dry Rock reservoir circulation / W.M. Edmunds, R.L.F. Kay, R.A. McCartney // Chemical Geology. – 1985. – V. 49. – P. 287-301.

114. Edmunds, W.M. Noble gas, CFC and other geochemical evidence for the age and origin of the Bath thermal waters, UK / W.M. Edmunds, W.G. Darling, R. Purtschert, J.A. Corcho Alvarado // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 40. – P. 155-163.

115. Fouillac, C. Sodium/litium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs / Fouillac C., Michard G. // Geothermics. – 1981. – V. 10. – P. 55-70.

116. Fournier, R.O. A magnesium correction for the Na-K-Ca geothermometer / R.O.
Fournier, R.W. Potter // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – V. 43. – № 9. – P. 1543-1550.

117. Fournier, R.O. An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters
/ R.O. Fournier, A.H. Truesdell // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – V. 37. – № 5.
– P. 1255-1275.

118. Fournier, R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems / R.O. Fournier // Geothermics. – 1977. – V. 5. – P. 41-50.

119. Fournier, R.O. A revised equation for the Na-K geothermometer. Geothermal Resource Council Transections. – 1979. – V. 3. – P. 221-224.

120. Fournier, R. Lecture on geochemical interpretation of hydrothermal waters / R. Fournier. – UNU Geothermal training programme: Iceland, 1989. – Report 10. – 66 p.

121. Fowler, A.P.G. A conceptual geochemical model of the geothermal system at Surprise Valley, CA, / A. P.G. Fowler, C. Ferguson, C. A. Cantwell, R. A. Zierenberg, J. McClain, N. Spycher, P. Dobson // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – V. 353. – 2018. – P. 132-148.

122. Gallois, R. The formation of the hot springs at Bath Spa, UK / R. Gallois // Geological Magazine.  $-2007. - V. 144. - N \cdot 4. - P. 741-747.$ 

123. 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 p.

124. Garrels, R.M. Mineral Equilibria at low temperature and pressure / R.M. Garrels. – N.Y.: Harper and Row, New York, 1960. – 306 p.

125. Gemici, U. Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey / U.
Gemici, S. Filiz // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2001. – V. 110. – P. 171-187.

126. Geological memoirs. Series 1. Number 2. Regional geology of Jiangxi province. – Beijing: Geological publishing house, 1984. – 922 p. – (People's Republic of China, Ministry of Geology and Mineral Resources. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources). 127. Giggenbach, W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators / W.F Giggenbach // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – P. 2749-2765.

128. Göb, S. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water–rock interaction / S. Göb, A. oges, N. Nolde, M. Bau, G. Markl // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 33. – P. 127-152.

129. Gouze, P. X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution / P. Gouze, L. Luquot // Journal of Contaminant Hydrology. – 2011. – V.120-121. – P. 45-55.

130. Grasby, S.E. The influence of water-rock interaction on the chemistry of thermal springs in Western Canada / Grasby SE, Hutcheon I, Krouse HR // Applied Geochemistry. – 2000. – V.15. –  $N_{2}$  4. – P. 439-454.

131. Helgeson, H. C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants effective surface area and the hydrolysis of feldspar / H. C. Helgeson, W. M. Murphy, P. Aagaard // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – V. 48. – P. 2405-2432.

132. Helvachi, C. Hydrogeochemical and hydrogeological integration of thermal waters in the Emet area (Kutahya, Turkey) / C. Helvachi // Applied Geochemistry 2004. – V. 1. – P. 105-118.

133. Henley, R.W. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Reviews in economic geology. / R.W. Henley, A.H. Truesdell, J.R. Barton, J.A. Whitney // Society of Economic Geologists, 1984. – V. 1. - 267 p.

134. Hou, Z. Reconstruction of different original water chemical compositions and estimation of reservoir temperature from mixed geothermal water using the method of integrated multicomponent geothermometry: A case study of the Gonghe Basin, northeastern Tibetan Plateau, China / Z. Hou, T. Xu, S. Li, Z. Jiang, B. Feng, Y. Cao, G. Feng, Y. Yuan, Z. Hu // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 108. – 104389.

135. Huang, X. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China / X. Huang, R. C. Wang, X. M. Chen, H. Hu, C. S. Liu // The Canadian Mineralogist. – 2002. – V. 40. – P. 1047-1068.

136. Jiang, T. Highly fractionated Jurassic I-type granites and related tungsten mineralization in the Shirenzhang deposit, northern Guangdong, South China: Evidence from

cassiterite and zircon U-Pb ages, geochemistry and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes / T. Jiang, S.Y. Jiang, W.Q. Li, K.D. Zhao, N.J. Peng // Lithos. – 2018. – V. 312-313. – P. 186-203.

137. Jiangxi statistical yearbook, 2017 [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.jxstj.gov.cn/resource/nj/2017CD/indexeh.htm. – Загл. С экрана (дата обращения: 20.01.2019).

138. Kaasalainen, H. Chemical analysis of sulfur species in geothermal waters / Kaasalainen H, Stefánsson A // Talanta. – 2011. – V. 85. – № 4. – P. 1897-1903.

139. Kaasalainen, H. The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland / H. Kaasalainen, A. Stefánsson // Chemical Geology. – 2012. – V. 330-331. – P. 60-85.

140. Kaasalainen, H. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland /
H. Kaasalainen, A. Stefánsson, N. Giroudc, S. Arnórsson // Applied Geochemistry. – 2015. –
V. 62. – P. 207-223.

141. Karolytė, R. The Influence of Water-rock Reactions and O Isotope Exchange with CO2 on Water Stable Isotope Composition of CO<sub>2</sub> Springs in SE Australia / R. Karolytė, G. Johnson, S. Serno, S. M. V. Gilfillan // Energy Procedia. – 2017. – V. 114. – P. 3832-3839.

142. Kaszuba, J. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water–rock interactions / J. Kaszuba, B. Yardley, M. Andreani // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – V. 77. – P. 153-188.

143. Keenan, J.H. Steam Tables – thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases / J.H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill, J.G. Moore. – International Edition - metric units: Wiley, New York, 1969. – 162 p.

144. Kharaka, Y.K. Chemical Geothermomethers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins / Y.K. Kharaka, R.H. Mariner // Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histiries. – N.Y.: Spring.-Verlag. – 1989. – P. 99-117.

145. Kiryukhin, A.V. Formation of the hydrothermal system in Geysers Valley (Kronotsky nature reserve, Kamchatka) and triggers of the Giant Landslide / A.V. Kiryukhin, T.V. Rychkova, I.K. Dubrovskaya // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – № 9. – P. 1753-1766.

146. Kokubu, N. Fluorine content in natural waters / N. Kokubu // Bulletin of University of Electro-Communications. – 1988. – V. 1. – № 1. – P. 173-177.

147. 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 // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. –
2014. – V. 21. – P.1-7.

148. 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 // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 21 – P.1-7.

149. Krunić, O. Origin of fluorine in mineral waters of Bujanovac valley (Serbia, Europe)
/ O. Krunić, S. Parlić, D. Polomčić, M. Jovanović, S. Erić // Geochemistry International. – 2013.
- V. 51. - № 3. - P. 205-220.

150. Kweon, H. The impact of reactive surface area on brine-rock-carbon dioxide reactions in CO<sub>2</sub> sequestration / H. Kweon, M. Deo // Fuel. – 2017. – V. 188. – P. 39-49.

151. Lambrakis, N. Geochemical patterns and origin of alkaline thermal waters in Central Greece (Platystomo and Smokovo areas) / N. Lambrakis, E. Zagana, K. Katsanou // Environmental Earth Science. – 2013. – V. 69. – P. 2475-2486.

152. Li, G. The Circulation Law, Sustainable Development and Utilization of Geothermal Water in Guanzhong Basin / G. Li, F. Li. – Science press, Beijing, 2010. – 100 p.

153. Li, X. The relationship between distribution of thermal waters and uranium mineralization in Jiangxi / X. Li // Journal of East China Geological Institute. – 1979. – P. 21-29.

154. Li, X. Estimating the potential evapotranspiration of Poyang Lake basin using remote sense data and Shuttleworth-Wallace model / X. Li, Q. Zhang // Procedia Environmental Sciences: 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). -2011. - V. 10 (C). -P. 1575-1582.

155. Liu, X.Z. Analysis the hydrological situation of the influx runoff series for Poyang Lake / X.Z. Liu, R.F. Li, D.Y Qing, Y.Z. Jiang // Procedia Environmental Sciences: 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). – 2011. – V. 10 (C). – P. 2594-2600.

156. Marini, L. Water–rock interaction in the Bisagno valley (Genoa. Italy): application of an inverse approach to model spring water chemistry / L. Marini, G. Ottonello, M. Canepa, F. Cipolli // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – V. 64. – P. 2617-2635.

157. Merkel, A. High pressure methane sorption characteristics of lacustrine shales from the Midland Valley Basin / A. Merkel, R. Fink, R. Littke // Scotland Fuel. – 2016. – V. 182. – P. 361-372 .

158. Michard, G., Equilibria and geothermometry in hot alkaline waters from granites of
S. W. Bulgaria / G. Michard, B. Sanjuan, A. Criaud, C. Fouillac, E.N. Pentcheva, P.S. Petrov,
R. Alexieva // Geochemical Journal. – 1986. – V. 20. – P. 159-171.

159. Michard, G. Behavior of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot water from granitic areas / G. Michard // Chemical Geology. – 1990.
– V. 89. – P. 117-134.

160. Millot, R. Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization / R. Millot, A. Hegan, P. Négrel // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27, Iss. 3. – P. 677-688.

161. Minissale, A. Origin and circulation patterns of deep and shallow hydrothermal fl uids in the Mt. Amiata geothermal region (central Italy) / A. Minissale, G. Magro, F. Tassi, C. Verrucchi // Procedia of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Water-Rock Interaction Rotterdam, Balkema. – 1995. – P. 523-528.

162. Mottl, M.J. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center / M.J.
Mottl, J.S. Seewald, C.G. Whet, M.K. Tivey, P.J. Michael, G. Proskurowski, T.M. McCollom,
E. Reeves, J. Sharkey, C.-F. You, L.-H. Chan, T. Pichler // Geochemica et Cosmichemica Acta.
2011. – . V. 75. – № 4. – P 1013-1038.

163. Neretin, L.N. Content of inorganic reduced forms of sulfur in the water of the Mediterranean Sea / L.N. Neretin, N.N. Zhabina, T.P. Demidov // Oceanography. – 1996. – V.  $36. - N_{\odot} 1. - 61-65.$ 

164. Nicholson, K. Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques / K. Nicholson. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1993. – 267 p.

165. Nieva, D. Developments in geothermal energy in Mexico, part 12. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources / D. Nieva, R. Nieva, // Heat Recovery Systems and CHP. – 1987. – V. 7. – Iss. 3. – P. 243-258.

166. Ohmoto, H. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems / H. Ohmoto, A.C. Lasaga // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1982.
– V. 46. – P. 1727-1745.

167. Ohmoto, H. Sulfur and carbon isotopes / H. Ohmoto, M.B. Goldhaber // In: Barnes
H.L. (ed) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd edn. Wiley: New York. – 1997. – P.
517-611.

168. Pasvanoĝlu, S. Hydrogeochemistry of thermal and mineralized waters in the Diyadin (Aĝri) area, Eastern Turkey / S. Pasvanoĝlu // Applied Geochemistry 2013. – V. 38. – P. 70-81.

169. Pasvanoğlu, S. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province / S. Pasvanoğlu, M. Çelik // Geothermics. – 2018. – V. 71. – P. 88-107.

170. Pauwels, H. Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO<sub>2</sub> storage site (Montmiral, France): lessons for CO<sub>2</sub>–water–rock interaction assessment and monitoring / H. Pauwels, I. Gaus, Y.M. le Nindre, J. Pearce, I. Czernichowski-Lauriol // Applied Geochemistry. – 2007. – V. 22. – P. 2817-2833.

171. Pavlov, S.K. Hydrogeochemical processes of wastewater leakage purification from a thermal power plant. Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic / S.K. Pavlov, K.V. Chudnenko // Hazardous Substances and Environmental Engineering. – 2015. – V. 50. –  $N_{2}7.$  – P. 719-727.

172. Person, M. Hydrologic models of modern and fossil geothermal systems in the Great Basin: genetic implications for epithermal Au-Ag and Carlin-type gold deposits / M. Person, A. Banerjee, A. Hofstra, D. Sweetkind, Y. Gao // Geosphere. – 2008. – V. 4. –  $N_{2}$  5. – P. 888-917.

173. 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. – P. 327-334.

174. Polyak, B.G. He, Ar, C and N isotopes in thermal springs of the Chukotka Peninsula: Geochemical evidence of the recent rifting in the north-eastern Asia / B.G. Polyak, E.M. Prasolov, V.Yu Lavrushin, A.L. Cheshko, I.L. Kamenskii // Chemical Geology. – 2013. – V. 339. – P. 127-140.

175. Poser, A. Disproportionation of elemental sulfur by haloalkaliphilic bacteria from soda lakes. / A. Poser, R. Lohmayer, C. Vogt, K. Knoeller, B. Planer-Friedrich, D. Sorokin, H.-H. Richnow, K. Finster // Extremophiles.  $-2013. -17. - N_{2} 6. - P. 1003-1012.$ 

176. Prigogine, I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 2nd edition/ I. Prigogine. – Interscience Publishers: New York, 1955. – 119 p.

177. Roy, A.B. The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur / A.B. Roy, P.A. Trudinger. – London: Cambridge University Press, 1970. – 420 p.

178. Scislewski, A. Estimation of reactive mineral surface area during water–rock interaction using fluid chemical data / A. Scislewski, P. Zuddas // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V. 74. – P. 6996-7007.

179. Sciuto, P.F. Water-rock interaction on Zabargad Island (Red Sea) – a case study: I. Application of the concept of local equilibrium / P.F. Sciuto, G. Ottonello // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995 a. – V. 59. – P. 2187-2206.

180. Sciuto, P.F. Water-rock interaction on Zabargad Island (Red Sea) – a case study: II. From local equilibrium to irreversible exchanges / P.F. Sciuto, G. Ottonello // Geochimica et Cosmochimics Acta. – 1995 6. – V. 59. – P. 2207-2213.

181. Seelig, U. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps) / U. Seelig, K. Bucher // Geochemica et Cosmochemica Acta. – 2010. – V. 9. – P. 2581-2595.

182. Shvartsev, S.L. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China / S.L. Shvartsev, Z. Sun, S.V. Borzenko, B. Gao, O.G. Tokarenko, E.V. Zippa // Applied Geochemistry. – 2018. – V. 96. – P. 113-130.

183. Steefel, C. I. Approaches to modeling of reactive transport in porous media. Reviews in Mineralogy / C.I. Steefel, K.T.B. MacQuarrie // Mineralogical Society of America: Washington D.C. – 1996. – V. 34. – P. 83-129.

184. Stefansson, A. The geochemistry and sequestration of  $H_2S$  into the geothermal system at Hellisheidi, Iceland / A. Stefansson, S. Arnórsson, I. Gunnarsson, H. Kaasalainen, E. Gunnlaugsson // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2011. – V. 202. – P. 179-188.

185. Suarez, D.L. Short- and long-term weathering rates of a feldspar fraction isolated from an arid zone soil / D.L. Suarez, J.D. Woods // Chemical Geology. – 1996. – V. 132. – P. 143-150.

186. Suda, K. Compound and position specific carbon isotopic signatures of abiogenic hydrocarbons from on land serpentinite hosted Hakuba Happo hot spring in Japan / K. Suda, A.

Gilbert, K. Yamada, N. Yoshida, Y. Ueno // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2017. – V. 206. – P. 201-215.

187. Sun, Z. The formation conditions of hot springs in Jiangxi Province, SE-China / Z. Sun. – East China Geological Institute, 1988. – 50 p.

188. Sun. Z. Geothermometry and chemical equilibria of geothermal fluids from hveragerdi, SW-Iceland, and selected hot springs Jiangxi Province, SE-China / Sun. Z. // Geothermal training programme: Iceland, 1998. – 30 p.

189. Sun, Z. Studies of geothermal waters in Jiangxi Province using isotope techniques /
Z. Sun, X. Li // Science in China (Series E). – 2001. – Vol. 44. – P. 144-150.

190. Sun, Z. Isotopic and geochemical evidence for mantle and crustal contributions to geothermal fluids in Southern Jiangxi Province, China / Z. Sun, B. Gao, Z. Zhang // Water-Rock Interaction, Two Volume Set: Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium on Water-Rock Interaction, Kunming, China, 31 July - 5 August 2007. (Ed. Thomas D. Bullen, Yanxin Wang). – 2007. – P. 263-267.

191. Sun, Z. Hydrogeochemistry and Direct Use of Hot Springs in Jiangxi Province, SE-China / Z. Sun, J. Liu, B. Gao // Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia. – 2010. – 5 p.

192. Sun, Z. Isotopic evidence for origin of geothermal gases from hotsprings in southern Jiangxi Province, SE-China / Z. Sun, B. Gao, Z. Zhang // Chinese Journal of Geology. – 2014. – V. 49. – № 3. – Р. 791-798 [на китайском].

193. Tao, J. Petrogenesis of early Yanshanian highly evolved granites in the Longyuanba area, southern Jiangxi Province: Evidence from zircon U-Pb dating, Hf-O isotope and whole-rock geochemistry / J. Tao, W. Li, X. Li et al. // Sci. China Earth Sci. -2013. - V. 56. -P. 922-939.

194. Taran, Y.A. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka–Kuril subduction zone / Y.A. Taran // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – Vol. 73, Iss. 4. – P. 1067-1094.

195. The geological map of Jiangxi Province [Карты] / Jiangxi Provincial Bureau of Geological Exploration and Exploitation for Mineral Resources: Published Report. – Nanchang, China, 1996: JXBGEEMR [на китайском].

196. The hydrogeological map of Jiangxi Province [Карты] / Jiangxi Provincial Bureau of Geological Exploration and Exploitation for Mineral Resources: Published Report. – Nanchang, China, 2013 [на китайском].

197. Trudinger, P.A., The biological sulphur cycle / P.A. Trudinger, D.I. Swaine // In: Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements. Asmterdam etc.: Elsevier. – 1979. – P. 293-313.

198. Truesdell, A.H. Procedure for estimating the temperature of a hot water component in mixed water using a plot of dissolved silica vs. enthalpy / A.H. Truesdell, R.O. Fournier // Journal of Research of the U. S. Geological Survey. – 1977. – V. 5. – P. 49-52.

199. Velivetskaya, T. A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate / T. A.
Velivetskaya, A. V. Ignatiev, S. A. Gorbarenko // Rapid communications in mass spectrometry.
2009. – V. 23. – P. 2391-2397.

200. Wan, T.F. The tectonics of China / T.F. Wan // Beijing: Higher Education Press. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – 506 p.

201. Wang, X. Hydrochemical characteristics and evolution of geothermal fluids in the Chabu high-temperature geothermal system, Southern Tibet / X. Wang, G. L. Wang, H. N. Gan, Z. Liu, D. W. Nan // Geofluids. – 2018. – 15 p.

202. 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 // Chemical Geology. – 2013. – 351. – P. 281-298.

203. World weather online [Электронный ресурс] Режим доступа: www.worldweatheronline.com. – Загл. с экрана (дата обращения: 20.01.2019).

204. Wu, L. Influence of Three Gorges Project on water quality of Poyang Lake / L. Wu, M. Li, Y. Guo, X. Yang // Procedia Environmental Sciences / 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011) . –2011. – V. 10 (C). – № 10. – P. 1496-1501.

205. Xu, X. Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: Modeling and experimental validation / X. Xu, C. Chen, D.-J. Lee, A. Wang, W. Guo, X. Zhou, H. Guo, Y. Yuan, N. Ren, J.-S. Chang // Bioresource Technology. –2013. – V. 147. – P. 202-211.

206. Ye, X. Distinguishing the relative impacts of climate change and human activities on variation of streamflow in the Poyang Lake catchment, China / X. Ye, Q. Zhang, J. Liu, X. Li, C.Y. Xu // Journal of Hydrology. – 2013. – Vol. 494. – P. 83-95.

207. Yum, B.W. Movement and hydrogeochemistry of thermal waters in granite at Gosuns, Republic of Korea / B.W. Yum // Procedia of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Water-Rock Interaction Rotterdam, Balkema. – 1995. – P. 401-404.

208. Zeikus, G.J. Oxidoreductases Involved in Cell Carbon Synthesis of Methanobacterium thermoautotrophicum / G.J. Zeikus, G. Fuchs, R.K. William, R.K. Thauer // Journal of bacteriology. – 1977. – V.132. – P. 604-613.

209. Zhou, W. Studies of geothermal background and isotopic geochemistry of thermal water in Jiangxi Province / W. Zhou // China nuclear science and technology report, 1996. – 29 p.

210. Zhou, W. Gas isotopes and geochemistry of hot springs in Hengjing, Jiangxi Province / W. Zhou, W. Zhang // Science in China Series E: Technological Sciences.  $-2001. - V. 44. - N_{\odot} 1. - P. 151-154.$ 

211. Zillig, W. Thennoproteales: A novel type of extremely thermoacidophilic anaerobic archaebacteria isolated from Icelandic solfataras / W. Zillig, K.O. Stetter, W. Schdfer, D. Ianecovic, S. Wunderl, I. Holz, P. Palm // Zbl. Bakt. Hyg., 1. Abt. Orig. – 1981. – V. 2. – P. 205-227.

212. Zuddas, P. Estimating the Reactive Surface Area of Minerals in Natural Hydrothermal Fields: Preliminary Results / P. Zuddas, J. Rillard // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – V. 7. – P. 953-957.