



УДК 556.1

Физико-химические аспекты формирования азотных терм в системе «вода – гранит»

С. Х. Павлов (spavlov@crust.irk.ru)

К. В. Чудненко (chud@igc.irk.ru)

Аннотация. Проведено моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» в условиях формирования азотных терм. Установлено, что кларковые содержания летучих в породе могут сформировать концентрации главных анионов, соответствующие их содержаниям в природных термах, но при более высокой, редко встречающейся величине минерализации термальных вод. Модельные растворы, минерализация которых соответствует широко распространенным типам азотных терм в кристаллических породах, имеют $\text{HSiO}_3\text{--Na}$ состав. Тщательными полевыми исследованиями установлено, что гидросиликатный натриевый состав имеют азотные термы Тянь-Шаня. Кларковые концентрации азота могут обеспечить его поступление в раствор в количестве, обеспечивающем половину его содержания в атмосферных осадках или родниковых водах зоны интенсивного водообмена. Высокие концентрации гелия, установленные в гранитах фундамента Сибирской платформы, формируют растворы, в которых количество гелия соответствует его содержаниям в широко распространенных типах азотных терм. Концентрирование растворов – процесс не характерный для формирования азотных терм.

Ключевые слова: гидрогеохимия, гидротермы, вторичное минералообразование, моделирование, физико-химические процессы.

Введение в проблему

Происхождение термальных вод и формирование их состава – один из актуальных вопросов современной гидрогеохимии, геохимии и геологии в целом. Этой проблеме посвящено значительное количество работ различных исследователей из разных областей геологии и точных наук. В своем развитии эта проблема, с античности и до настоящего времени, претерпела ряд изменений. Два принципиально различных взгляда на формирование гидротерм – за счет инфильтрационных вод или в результате подъема к поверхности глубинных флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения, имеют давние исторические корни. В различные периоды развития естествознания один из этих подходов к формированию гидротерм был доминирующим.

Установленная в 1902 г. Э. Зюссом особенность режима гидротерм, связанная с постоянством расхода, температуры и химического состава ряда термальных источников, послужила основанием к отрицанию участия

в их формировании метеогенного фактора и выдвигению гипотезы глубинного (ювенильного) происхождения термальных вод. Гипотеза, предполагающая формирование гидротерм за счет ювенильных вод, получила широкое признание большинства геологов, изучавших рудные месторождения. Несмотря на критическое отношение к этой гипотезе ряда ведущих исследователей (И. В. Мушкетов, А. М. Овчинников, В. Линдгрэн и др.), она оставалась доминирующей вплоть до начала 60-х гг. прошлого века и легла в основу господствовавших положений о магматогенном происхождении большинства рудообразующих растворов.

В качестве геохимического критерия генезиса современных гидротерм используется газовый, ионно-солевой и микрокомпонентный состав воды. Газовый состав терм отражает наиболее общие закономерности их формирования. Отличительной особенностью гидротермальной деятельности в зонах срединно-океанических хребтов является повышенное содержание водорода [28], значительных количеств метана [63] и сероводорода [29]. Присутствие специфических компонентов (CO_2 , H_2S , SO_2 , H_2 , HCl , HF , NH_3) в составе газов термальных вод, развитых в районах активного магматизма, принимается в качестве одного из доказательств их глубинного генезиса.

Методами компьютерного термодинамического моделирования показана возможность генерации в глубинных зонах земной коры и в мантии больших объемов углекислоты [43; 44] и углеводородов [24]. Предполагаются большие масштабы поступления углеродистых газов из высокотемпературных областей литосферы [12]. В сейсмически активных областях потоки метана оцениваются на порядок выше по сравнению с его среднепланетарными значениями [13]. Исследования в этой области приводят к выводу о существовании двух равноправных (углекислой и метановой) ветвей глубинной дегазации Земли [10].

В некоторых работах, посвященных проблеме генезиса гидротерм [1, 34], утверждается, что определенные отношения редких щелочей Li/Rb/Cs , K/Rb , K/Cs , $\text{Cl}/(\text{Li}+\text{Rb}+\text{Cs})$ хлоридных натриевых терм указывают на их ювенильное происхождение. На основании повышенного содержания хлоридов и присутствия хлористого водорода в составе воды многих гидротермальных систем, некоторые исследователи пришли к выводу о ювенильном генезисе хлора [1; 32; 40]. В работе [15] этот вывод отнесен и к высокоминерализованным рассолам, распространенным в нижней гидрогеодинамической зоне областей стабильных в тектоническом отношении. На слабую аргументированность такого вывода указывают результаты исследований, посвященных гидрогеологическим условиям Исландии. В гидротермах, распространенных в системе срединно-океанического рифта, где условия для разгрузки глубинных (мантийных) флюидов должны быть наиболее благоприятны по сравнению с платформенными структурами, роль хлора является резко подчиненной [27].

В отдельных работах ювенильное происхождение в гидротермах относится к таким компонентам, как F, B, K, Li, Rb, Cs, Mg, As, Sb. Высокая

металлоносность гидротерм, содержащих Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, также используется как показатель их ювенильной природы. На низкую достоверность такого показателя указывает то, что концентрации перечисленных элементов в гидротермах рифтовых зон могут изменяться в очень широких пределах. В термах Исландии, считающейся наземным выражением океанического рифта, их содержания едва превышают фоновые [28], а в термальных рассолах трога Солтон Си [64] и рифта Красного моря [8], оно достигает десятков и даже сотен мг/кг H₂O. На сомнительную связь повышенной металлоносности гидротерм с деятельностью ювенильной составляющей обращают внимание специалисты в области формирования рудного вещества, которые считают маловероятной возможность непосредственного проникновения мантийных флюидов в верхние горизонты земной коры [3].

Гипотеза ювенильного происхождения не только гидротерм, но и низкоминерализованных подземных вод инверсионных гидрогеологических разрезов осадочных образований получила «второе дыхание» в работах М. А. Мартыновой с соавторами [35–37]. Потоки мантийных флюидов этими авторами принимаются настолько мощными, что формируют не только опресненные части гидрогеохимических разрезов артезианских бассейнов, но и являются весомой составляющей в приходной части водного баланса Каспия и Байкала.

Критический научный анализ этой гипотезы методологического характера с рассмотрением гидрогеохимических, гидрогеодинамических, балансовых и других характеристик поверхностной и подземной гидросферы оз Байкал проведен в работах [14; 22]. Тем не менее, ювенильная гипотеза мощного потока сверхпресных вод в оз. Байкал продолжает разрабатываться с помощью физико-химического моделирования взаимодействий в системе «вода – порода» [9; 16–18].

Возможность поступления в термальные воды тех или иных макро- или микрокомпонентов в результате взаимодействия вод и вмещающих их пород в условиях высоких температур раскрывается в гипотезе, наиболее отвечающей накопленному объему гидрогеохимической информации. Она хорошо объясняет не только многие важные закономерности распространения подземных, в том числе и термальных, вод в геологических структурах разного типа [4; 21], но и данные экспериментальных исследований [52; 53; 62], а также результаты, полученные на искусственно созданных очагах тепла [26].

Проведенные исследования изотопов водорода и кислорода выявили их различный состав в гидротермах разных континентов, а также установили, что он соответствует изотопному составу метеогенных вод района развития гидротерм [50; 51]. Эти открытия привели к выдвиганию концепции, согласно которой даже в районах современного активного вулканизма гидротермальные системы сформированы инфильтрационными водами, а ювенильная составляющая (если она вообще присутствует) не превышает 5 % и находится в пределах точности измерения δD и $\delta^{18}O$ [51].

Как видно из выше проведенного обзора проблемы формирования гидротерм, традиционное изучение их химического состава не дает достаточно определенного ответа на вопрос о происхождении «дискуссионных» компонентов.

Азотные термы считаются наиболее простыми. Однако эта простота является кажущейся, и в формировании азотных терм имеется ряд проблемных вопросов, которые до настоящего времени являются остродискуссионными. Хотя ювенильная гипотеза в их формировании давно занимает существенно ограниченное место, тем не менее, таким компонентам, как анионогенные летучие, редкие щелочи, азот и благородные газы, некоторыми исследователями отводится глубинное происхождение. Явное противоречие, которое возникает при объяснении формирования состава термальных вод с участием ювенильной составляющей, когда основная масса воды считается инфильтрационной, а большая часть солей глубинными, наиболее сильно выражено в работе [33].

Различные подходы к проблеме существуют и среди сторонников инфильтрационной гипотезы формирования термальных вод. В работах [5; 21; 41] происхождение азотных терм связывается с процессами выщелачивания и растворения водовмещающих кристаллических пород инфильтрационными водами. В [47] формирование состава гидротерм проанализировано с позиций взаимодействий в системе «вода – порода» и с помощью диаграмм Г. Хельгесона намечен путь эволюции состава азотных терм от атмосферных осадков, взаимодействующих с алюмосиликатными породами, до равновесных с ними растворов. Повышенное содержание «дискуссионных» компонентов состава термальных вод автор объясняет не только их переходом из породы, но и концентрированием растворов в результате уменьшения объема растворителя в процессе вторичного минералообразования в десятки и даже сотни раз.

Формирование высоких концентраций серы, углерода, хлора, фтора и повышенных содержаний редких элементов в результате их выщелачивания в процессе взаимодействия воды с породами в настоящее время обосновывается не только аналитическими исследованиями, но получило и количественную оценку. Моделирование физико-химических процессов взаимодействия в системе «вода – кристаллические породы» рассмотрено в достаточно представительном ряде работ [7; 30; 31; 39]. Изучены водные растворы различных пород: изверженных от кислого до ультраосновного состава, метаморфических и осадочных. Выявлены не только возможности, но и намечены закономерности формирования силикатных, сульфатных и хлоридных натриевых вод при кларковых содержаниях в породах серы, углерода и хлора.

Важным аспектом в формировании азотных терм является проблема кислорода в системе «вода – порода», имеющая иногда достаточно не традиционные объяснения. Так, например, с помощью термодинамических расчетов исследованы минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны [19; 20]. Проблему формирования сульфатного состава

азотных терм автор видит не в количестве серы в кристаллических породах, которой достаточно для обеспечения ее концентрации, определяемой в гидротермах, а в источнике кислорода, необходимого для окисления серы, поскольку присутствует она в кристаллических породах преимущественно в сульфидной форме. Автор пришел к выводу, что проблема поступления кислорода решается продуктами повышенной термической диссоциации и радиолиза воды.

Таким образом, несмотря на то, что азотные термы относятся к простому типу термальных вод, а изучение их проводится ведущими исследователями продолжительное время самыми современными методами, далеко не на все проблемные вопросы даны определенные ответы. Авторы данной работы, не исключая возможности поступления в азотные термы каких-либо компонентов их солевого и газового состава из внешних источников, предприняли в настоящем исследовании попытку доказать возможность получения состава термальных вод максимально соответствующего составу природных терм внутри системы «вода – порода».

Исходные данные и методика исследования

Постановка задачи моделирования взаимодействия в системе «вода-порода» требует обоснованного выбора представительного анализа кристаллических пород с целью получения результатов, которые можно было бы рассматривать в достаточно общем виде, как индикатор формирования химического состава азотных терм. Нами в качестве типичного, выбран образец гранита близкого по своему химическому составу к среднему значению [6] с кларковыми [11] содержаниями анионогенных (C, Cl, F, S) летучих, инертного (N₂) и благородного (He) газов. В отличие от кларковых концентраций анионогенных летучих и азота, для гелия принято максимальное его содержание, установленное в гранитах фундамента Сибирской платформы [45]. Химический состав исследуемой породы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав гранита, принятый при моделировании

Компоненты	Массовые %	Компоненты	Массовые %	Компоненты	Массовые %	Компоненты	Массовые %
SiO ₂	71,57	MnO	0,07	P ₂ O ₅	0,12	F	0,08
TiO ₂	0,35	MgO	0,96	H ₂ O ⁺	0,73	N	0,02
Al ₂ O ₃	14,75	CaO	1,89	C	0,03	He	0,000005
Fe ₂ O ₃	0,76	Na ₂ O	3,12	Cl	0,024	Сумма	100,26
FeO	1,5	K ₂ O	4,25	S	0,04		

Исследование проводилось в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–He–K–Mg–N–Na–P–S–Si–Ti–H–O с использованием программного

комплекса «Селектор» [23, 59] в его последней модификации [46]. Термодинамическая система включает водную фазу (145 компонентов водного раствора, в том числе растворенные газы), газовую фазу (Ar, CO, CO₂, CH₄, H₂, He, O₂, N₂, NH₃, H₂S, S₂, SO₂, SO₃) и более 70 минеральных фаз. Моделирование физико-химических процессов взаимодействия в системе «вода – гранит» выполнено в закрытой к атмосфере системе в условиях близких к формированию азотных терм [2], при температуре 100 °С и давлении 250 бар. Степень протекания гидрогеохимического процесса задавалась путем изменения величины соотношения порода/вода от 10⁻⁶ до 10⁰. Масса воды, равная 1 кг, оставалась постоянной, количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0,1.

Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных [38; 42; 48; 49; 54–58; 60; 61]

Результаты моделирования

При исследовании физико-химических процессов взаимодействия в системе «вода – порода» одной из важных комплексных характеристик, образующихся водных растворов, является их кислотно-щелочное состояние. На рис. 1 кроме изменения значений рН можно проследить также поведение другой комплексной характеристики водных растворов – величины минерализации в системе «вода – гранит». Система представлена различными вариантами: без летучих; с присутствием поочередно только одного из набора задаваемых летучих компонентов (С, Cl, F, S); при одновременном участии всех летучих. Во всех исследованных растворах по мере увеличения массы взаимодействующей с водой породы происходит направленное повышение щелочности и количества растворенных веществ. Процесс этот достаточно устойчив, но до определенных величин соотношения порода/вода, по достижении которых происходят достаточно резкие изменения хода кривых, вплоть до инверсии характера развития процесса.

Значения рН всех растворов сохраняются очень близкими до достижения величины, немного большей 9, после чего кривые рН обособляются (рис. 1, а). При отсутствии в составе гранита летучих кислотно-щелочное состояние растворов, несмотря на значительное увеличение массы породы, взаимодействующей с водой, остается практически стабильным. Введение в состав породы летучих приводит к понижению щелочности растворов. Интенсивность кислотных свойств растворов располагается в ряду Cl – S – С – F. При этом растворы с хлором и серой, а также углеродом и фтором, имеют достаточно близкие значения рН. Наиболее сильное уменьшение щелочности происходит в растворах, в которых присутствуют все летучие одновременно, что является свидетельством влияния обобщенной величины кислотных свойств аниогенных элементов.

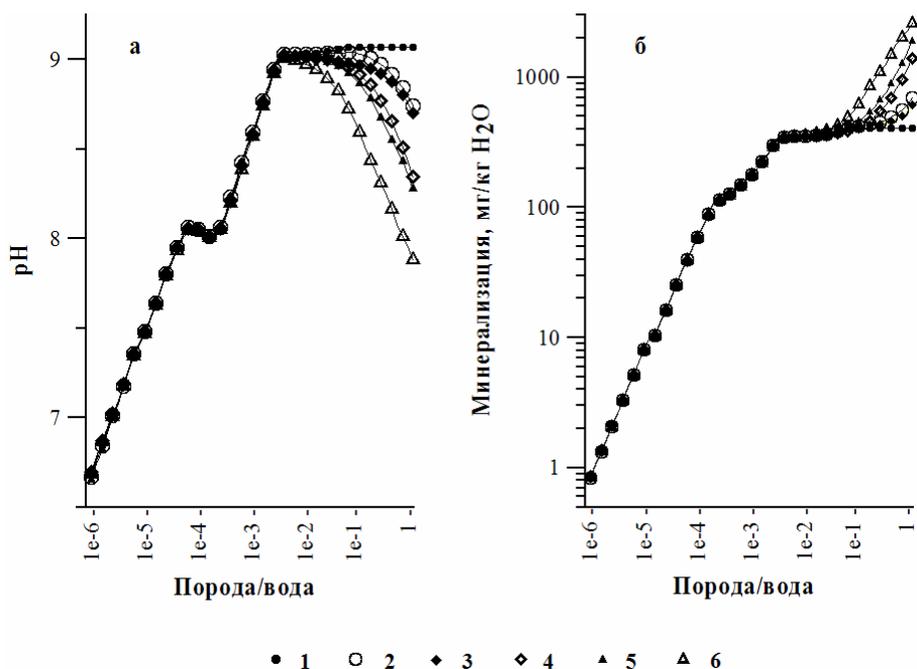


Рис. 1. Изменение величины рН (а) и минерализации (б) в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 250\text{ бар}$.

1 – гранит без летучих; гранит с добавлением летучих:
 2 – Cl; 3 – S; 4 – C; 5 – F; 6 – Cl, S, C, F

Другая важная комплексная характеристика растворов – величина их минерализации. На рис. 1, б видно, что очень близкие значения величины минерализации всех растворов сохраняются в том же интервале отношений порода/вода, как и в случае с рН. Устойчивое и достаточно равномерное повышение количества растворенных веществ осложняется перегибами, интенсивность которых увеличивается с повышением степени взаимодействия. На завершающем этапе кривые минерализации растворов расходятся. Агрессивность растворов по отношению к граниту, химический состав которого близок к среднему при добавлении к нему летучих, возрастает в той же последовательности, как проявляются их кислотно-щелочные свойства, за исключением хлора и серы, которые меняются местами.

Взаимодействие воды с гранитом, не содержащим летучие, формирует высокощелочные растворы своеобразного состава. Анионная часть их представлена главным образом гидросиликатным ионом и в незначительной степени в ней присутствует группа OH^- . Катионы представлены натрием и марганцем. Натрий присутствует в растворе в основном в ионной форме. Максимальное содержание марганца немного превышает половину концентрации натрия, а представлен он компонентами Mn^{+2} , MnOH^+ , MnOH^+ и MnO^0 , среди которых доминирует MnOH^+ .

При сопоставлении кривых минерализации с рН и Eh растворов, содержащих аниогенные летучие (рис. 2), хорошо видно, что все изменения их равномерного поступательного развития по ходу увеличения массы взаимодействующей с водой породы взаимообусловлены. На рис. 2 основные гидрогеохимические характеристики и катионный состав растворов, в которых присутствуют все летучие, показаны на фоне полей развития вторичных минеральных образований. Твердая фаза представлена рядом минералов, образующих ярко выраженную зональность. Последовательность появления отдельных минералов определяется развитием величины отношения порода/вода. Ряд минералов присутствует в незначительных количествах, и в масштабе рисунка площадь их на диаграмме полей устойчивости вторичных минеральных образований не проявлена, поэтому они показаны формулами над графиком в порядке их появления в твердой фазе.

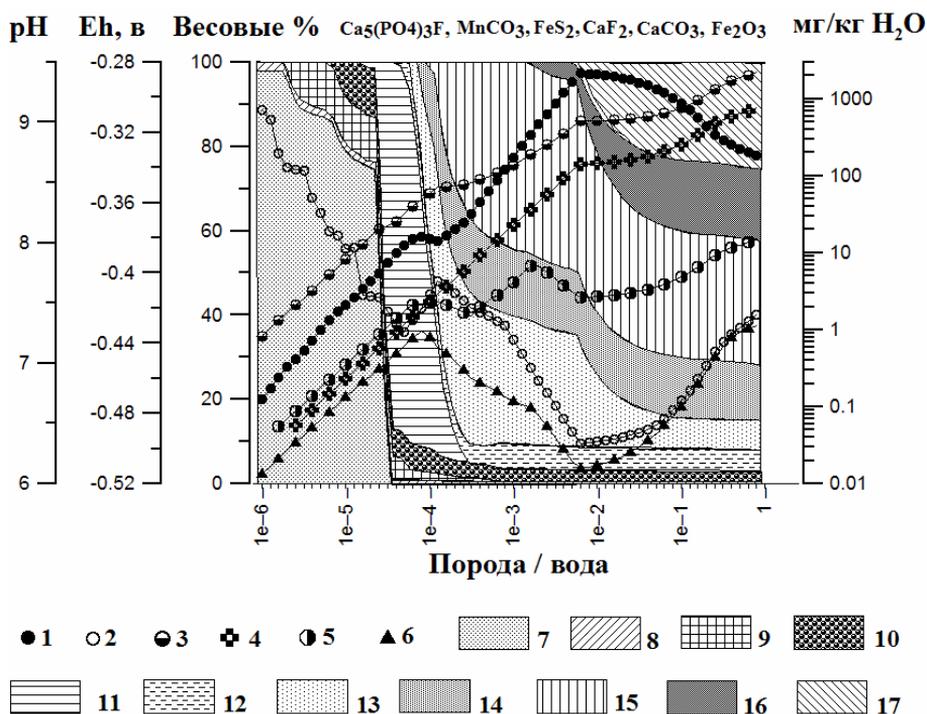


Рис. 2. Изменение рН, Eh, минерализации и катионов в системе вода-гранит ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 250\text{ бар}$) в зависимости от степени взаимодействия воды с породой. 1 – рН; 2 – Eh; 3 – минерализация (мг/кг H_2O); 4–6 – содержания компонентов в воде (мг/кг H_2O): 4 – Na^+ ; 5 – K^+ ; 6 – Ca^{2+} ; 7–17 – твердая фаза (весовые %): 7 – гиббсит, 8 – рутил, 9 – магнетит, 10 – каолинит, 11 – клинохлор, 12 – аннит, 13 – мусковит, 14 – ломонтит, 15 – кварц, 16 – к-шпат, 17 – альбит.

Содержание фторапатита, родохрозита, пирита, флюорита, кальцита и гематита незначительно и не выражено на диаграмме полей распределения вторичных минеральных образований в данном масштабе. Формулы этих минералов записаны в порядке их появления в твердой фазе

Кислотно-щелочное равновесие растворов очень чувствительно реагирует на изменение степени протекания гидрогеохимического процесса. Также тесно связано с протеканием этого процесса и окислительно-восстановительное состояние растворов. Повышение щелочности растворов сопровождается увеличением их восстановительных свойств, а увеличение кислотности приводит к повышению окислительных свойств.

Если сопоставить изменения на кривых рН, Eh и минерализации с полями устойчивости минеральных парагенезисов, формирующихся в ходе гидрогеохимического процесса, то хорошо видно, что все изменения (перегибы) соответствуют появлению новых и уменьшению содержания (или исчезновению) вторичных минеральных фаз, которые выступают в роли геохимических барьеров в данном процессе.

Среди катионов, присутствующих в растворе, вначале заканчивается рост содержаний Mg^{2+} и Ca^{2+} , а затем K^+ . Если для магния контролирующим фактором является начало выпадения из раствора клинохлора, то для кальция – фторапатита, флюорита, кальцита и ломонтита. Уменьшение скорости концентрации калия в растворе начинается с появлением в твердой фазе аннита, мусковита и калиевого шпата. Возрастание концентрации натрия замедляется значительно позже, когда среди вторичных минеральных фаз появляется альбит. С выпадением альбита прекращается рост и начинается снижение щелочности растворов и их восстановительных свойств.

На рис. 3 видно, что взаимодействие воды с гранитом, содержащим кларковые концентрации летучих, может привести к формированию растворов, в составе которых содержание сульфатов приближается к 600, гидрокарбонатов и карбонатов к 400, фтора к 180 и хлора к 250 мг/кг H_2O . Дальнейшее накопление в растворе сульфатов, карбонатов и фтора не только не происходит, но начинает уменьшаться, так как они выводятся из раствора в виде пирита, родохрозита и кальцита. Такое изменение свойств водного раствора наступает при величине отношения порода/вода близким к единице. При этом формируются растворы с минерализацией около 2 г/л.

Роль геохимических барьеров хорошо проявляется как на перераспределении соотношения окисленных и восстановленных форм элементов с переменной валентностью, в данном случае серы, между сульфатами и гидросульфидом, так и в уменьшении концентрации в растворе серы и углерода за счет перевода их в твердую фазу в виде пирита, родохрозита и кальцита. Содержание фтора и хлора в растворе, в исследованном интервале соотношений «вода – порода», подчиняется линейной зависимости прямо пропорциональной массе породы, вступившей во взаимодействие.

Хлор не образует вторичных минеральных фаз и, не испытывая влияния каких-либо барьеров, его концентрация в растворе повышается по строго прямолинейной зависимости. Похожей зависимости подчиняется и поведение фтора в растворе. Однако этот элемент образует вторичные минеральные фазы в виде фторапатита и флюорита. Доминирующим среди этих минералов является фторапатит, а флюорит образуется только при больших отношениях порода/вода.

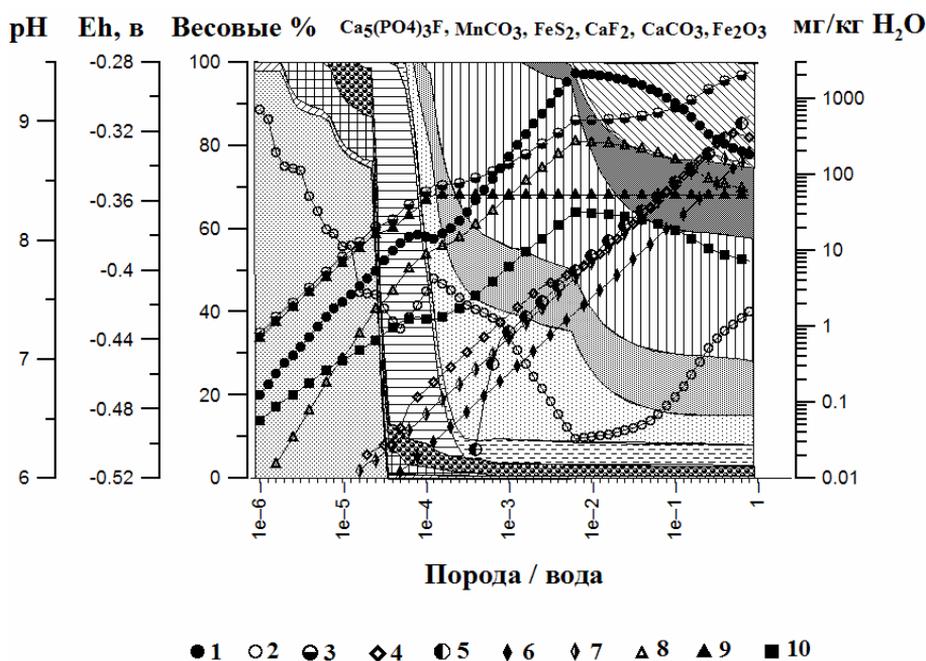


Рис. 3. Изменение pH, Eh, минерализации и анионов в системе вода-гранит ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 250\text{ бар}$) в зависимости от степени взаимодействия воды с породой. 1 – pH; 2 – Eh; 3 – минерализация (мг/кг H_2O); 4–9 – содержания компонентов в воде (мг/кг H_2O): 4 – HCO_3^- ; 5 – SO_4^{2-} ; 6 – Cl^- ; 7 – F^- ; 8 – HSiO_3^- ; 9 – SiO_2^0 ; 10 – OH^- . Обозначения твердой фазы соответствуют рис. 2

В интервале отношений порода/вода, в котором величина минерализации растворов соответствует широко распространенным значениям минерализации (0,25–0,7 г/л) природных азотных терм в гранитах [2; 33], формируются гидроксильно-гидросиликатные и гидросиликатно-фторидные натриевые растворы (см. рис. 2 и 3). Они содержат невысокие концентрации гидрокарбонатных и карбонатных ионов. Близкие к ним значения имеют сульфатные и гидросульфидные ионы.

Существенный интерес для азотных терм представляет поведение кремния. Как видно на рис. 3 кремний в растворе представлен в виде гидросиликатного иона (HSiO_3^-) и кремниевой кислоты. Общее содержание кремния в растворе изменяется значительно. При этом содержание различных форм кремниевой кислоты остается постоянным в значительном интервале взаимодействий, а содержание гидросиликатного иона непрерывно изменяется. Общее содержание кремния в растворе высокое.

Количество воды, идущей на вторичное минералообразование, незначительно в большом интервале растворов с минерализацией, отвечающей реальным природным термам. Лишь при увеличении степени взаимодействия, когда минерализация растворов превышает 1 г/кг H_2O , потери воды на вторичное минералообразование становятся заметными.

В отличие от растворителя содержание кислорода в водном растворе с различной интенсивностью постоянно повышается с ростом величины отношения порода/вода. Изменения содержания кислорода повторяют на более низком уровне ход кривой изменения минерализации. Валовое содержание кислорода в растворе достигает многих сотен мг/кг H_2O .

На рис. 4 показано поведение азота и гелия в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом. Концентрация гелия изменяется постоянно по прямолинейной зависимости, пропорциональной вступившей во взаимодействие массе породы. Азот образует окисленные (NO_2^- , NO_3^-) и восстановленные (NH_4^+) формы, которые в результате его перераспределения понижают содержание N_2^0 . Особенно заметно этот процесс проявляется при низких значениях отношения порода/вода, где отклонение от прямолинейной зависимости наибольшее. При более высоких значениях отношения порода/вода содержание окисленных и восстановленных форм азота практически не отражается на концентрации растворенного азота. В интервале наиболее распространенных в природных азотных термах значений минерализации, количество азота может достигать величин, составляющих почти половину его содержания в атмосферных осадках или родниковых водах. При минерализации растворов, соответствующей максимальным значениям в природных термах, концентрация азота в модельных растворах может достигать значений, соответствующих его максимальным содержаниям в природных термах.

В модельных растворах с минерализацией, соответствующей распространенным ее значениям в природных водах, содержания гелия соответствуют его повышенным концентрациям в гидротермах.

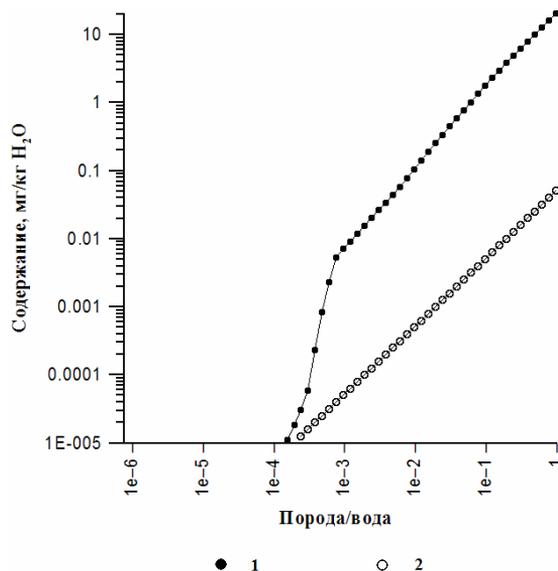


Рис. 4. Изменение концентрации азота и гелия в зависимости от степени взаимодействия воды с гранитом при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 250\text{ бар}$.
1 – N_2^0 , 2 – He

Обсуждение полученных результатов

Выполненное моделирование взаимодействия воды с гранитом, содержащим кларковые концентрации C, Cl, F, S, N и максимально установленные содержания гелия в гранитах фундамента Сибирской платформы, позволило выявить основные закономерности формирования азотных терм. В интервале изменения наиболее распространенных значений минерализации природных гидротерм от 200 до более 600 мг/л, могут сформироваться только силикатные натриевые воды. Кремний в них присутствует в виде гидросиликатного иона (HSiO_3^-) и кремниевой кислоты. Гидрокарбонатные и сульфатные ионы содержатся в сопоставимых концентрациях, встречающихся в природных термах, когда они не являются ведущими компонентами. При увеличении степени взаимодействия воды с породой содержание их в растворе увеличивается, они становятся ведущими компонентами и начинают выпадать из раствора в виде вторичных минеральных фаз.

Среди катионов преобладающим компонентом является натрий. Его концентрация в растворе равномерно возрастает до начала образования в твердой фазе альбита. Эта же величина степени взаимодействия «вода – порода» является барьерной и для гидросиликатного иона, контролирующего процесс образования кварца. В отличие от натрия, калий в этой системе имеет несколько геохимических барьеров на разных этапах взаимодействия, связанных с формированием вначале гидрослюд, а затем калиевого полевого шпата. Тем не менее, его концентрация в растворе остается на уровне содержаний в природных азотных термах.

Совершенно по-другому, по сравнению со щелочными, ведут себя щелочноземельные металлы. Их геохимические барьеры, представленные цеолитами, появляются на ранних стадиях степени взаимодействия и практически полностью выводят их из раствора. Кальций, кроме ломонтита, входит также в состав флюорита и фторapatита. Однако объем фтористых минералов незначителен, не выражается на диаграмме минеральных парагенезисов и, как уже отмечалось ранее, их влияние на поведение фтора трудно проследить на рисунках данного масштаба. Содержание фтора в растворах с минерализацией, соответствующей распространенным ее значениям в природных азотных термах, изменяется в широких пределах: от величин сопоставимых с концентрацией в природных водах до значений в несколько раз и даже на порядок их превышающих. Содержание хлора в растворах в три раза меньше чем фтора, тем не менее, эти величины обеспечивают достаточно большой диапазон его значений, встречающихся в природных азотных термах.

В составе растворов, получающихся при взаимодействии воды с исследуемой породой, ведущими компонентами являются натрий и кремний, представленный гидросиликатными ионами и кремнекислотой. Необычный состав получающихся растворов не является ошибкой или недостатком выполненного моделирования. Как установлено исследованиями [31] химический состав азотных терм может быть представлен не только наборо-

рами компонентов $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$. Общепринятые представления о высокой карбонатности азотных терм часто не соответствуют действительности. Прямые определения, выполненные непосредственно у водопункта, установили низкие содержания карбонатов в высокотемпературных азотных термах. Величина титруемой щелочности при этом определяется не столько карбонатными, сколько гидросиликатными ионами, и реальный состав воды оказывается $\text{HSiO}_3\text{-Na}$ или $\text{SO}_4\text{-HSiO}_3\text{-Na}$. Данное явление ранее было подмечено при исследовании азотных терм Тянь-Шаня [25].

Количество воды, идущей на вторичное минералообразование в интервале минерализации распространенных типов азотных терм, выражается тысячными долями молей и не может привести к концентрированию растворов азотных терм.

Увеличение содержания кислорода в водном растворе связано с его перераспределением между кислородом, входящим в состав окислов первичной породы, растворенных частиц и вторичных минеральных образований.

Выводы

Исследование физико-химических процессов взаимодействия воды с гранитом, химический состав которого близок к среднему, и содержащим кларковые концентрации летучих, азота и высокие содержания гелия показало, что в результате формируются гидросиликатные натриевые воды, состав которых сходен с азотными термальными водами, развитыми в природных гидрогеохимических системах.

Количества гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных ионов в модельных растворах, минерализация которых отвечает минерализации природных терм, соответствует их содержаниям в азотных термах, когда они не являются ведущими компонентами. Содержание фтора изменяется в широких пределах и в достаточно большом интервале взаимодействий «вода – порода» при этом формируются высоко фтористые воды.

Содержания анионов, соответствующие их повышенным концентрациям в природных водах, появляются лишь с увеличением степени взаимодействия, когда минерализация растворов достигает 1–2 г/л. Природным аналогом таких растворов, в определенной степени, являются, распространенные в Байкальской рифтовой зоне азотные термы питателевского типа.

Азот может поступать в раствор в количестве, приближающемся к половине величины его концентрации в атмосферных осадках и родниковых водах. Содержание гелия в модельных растворах находится на уровне повышенных значений, встречающихся в природных термальных водах.

Выполненные расчеты показывают, что предположение об увеличении в азотных термах содержания анионов в результате потерь воды на вторичное минералообразование не подтверждается.

Увеличение в растворе содержания кислорода, участвующего в формировании окисленных форм углерода и серы связано не с радиолизом воды, а обусловлено перераспределением кислорода между минералами пер-

вичной породы, растворенными частицами и вторичными минеральными образованиями.

Все основные компоненты ионно-солевого и газового состава азотных терм в количествах, отвечающих их концентрациям в природных термах, могут поступать в результате взаимодействия воды с гранитом. Соответствие химического состава модельных растворов составу природных азотных терм может быть достигнуто воспроизведением близкой к реальной гидрогеохимической ситуации, существующей на конкретных месторождениях и проявлениях термальных вод.

Список литературы

1. Арсанова Г. И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей / Г. И. Арсанова. – Новосибирск : Наука, 1974. – 111 с.
2. Барабанов Л. Н. Азотные термы СССР / Л. Н. Барабанов, В. Н. Дислер. – М. : Изд-во ЦНИИКИФ, 1968. – 120 с.
3. Барсуков В. Л. Об источнике рудного вещества / В. Л. Барсуков, И. Д. Рябчиков // Геохимия. – 1980. – № 10. – С. 1439–1449.
4. Басков Е. А. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли / Е. А. Басков, С. Н. Суриков. – М. : Недра, 1975. – 172 с.
5. Басков Е. А. Состав и условия формирования минеральных вод Забайкалья / Е. А. Басков, Г. И. Климов // Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер. – Л. : Изд-во ВСЕГЕИ, 1963. – Т. 101. – С. 50–85.
6. Богатиков О. А. Средние химические составы магматических горных пород : справ. / О. А. Богатиков, Л. В. Косарева, Е. В. Шарков. – М. : Недра, 1987. – 152 с.
7. Борисов М. В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования / М. В. Борисов. – М. : Науч. мир, 2000. – 320 с.
8. Брукс Р. Микроэлементы термальных рассолов и иловых вод красного моря / Р. Брукс, И. Каплан, М. Питерсон // Современное гидротермальное рудоотложение. – М. : Мир, 1974. – С. 76–95.
9. Бычинский В. А. Определяющие отличия физико-химических систем «вода-порода» континентальных рифтовых зон и островных дуг / В. А. Бычинский, И. С. Ломоносов, Ю. Н. Диденков // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири : тр. науч. конф., посвящ. 100-летию проф. Том. политехн. ун-та П. А. Удодова. Томск, 25–30 окт. 2003 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2003. – С. 49–52.
10. Валяев Б. М. Углекислотная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений / Б. М. Валяев // Геология нефти и газа. – 1997. – № 9. – С. 30–37.
11. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
12. Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах / Г. И. Войтов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. – 1986. – Т. XXXI, вып. 5. – С. 533–540.
13. Войтов Г. И. Нестабильности потоков метана в холодной дегазации Земли / Г. И. Войтов // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 309–316.
14. Вотинцев К. К. О роли глубинных подземных вод в формировании качества воды Байкала / К. К. Вотинцев, Г. И. Галазий // Вод. ресурсы. – 1985. – № 6. – С. 26–29.

15. *Гавриленко Е. С.* Глубинная гидросфера Земли / Е. С. Гавриленко, В. Ф. Дерпгольц. – Киев : Наук. Думка, 1971. – 272 с.
16. *Диденков Ю. Н.* Структурно-гидрогеологические и физико-химические основы формирования пресноводной гидросферы Байкальского рифта / Ю. Н. Диденков, В. А. Бычинский, И. С. Ломоносов // *Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии* : тр. Междунар. науч. конф. Томск, 4–8 окт. 2004 г. – Томск : Изд-во НТЛ, 2004. – С. 240–247.
17. *Диденков Ю. Н.* О возможности существования эндогенного источника пресных вод в рифтовых геодинамических условиях / Ю. Н. Диденков, В. А. Бычинский, И. С. Ломоносов // *Геология и геофизика*. – 2006. – Т. 47, № 10. – С. 1114–1118.
18. *Диденков Ю. Н.* Водно-углекислая ветвь современной дегазации Земли в Байкальской рифтовой зоне / Ю. Н. Диденков, В. А. Бычинский, И. С. Ломоносов // *Подземная гидросфера : материалы Всерос. совещ. по подз. водам востока России*. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2006. – С. 29–32.
19. *Замана Л. В.* О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / Л. В. Замана // *Докл. РАН*. – 2000. – Т. 372, № 3. – С. 361–363.
20. *Замана Л. В.* Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны / Л. В. Замана // *Геохимия*. – 2000. – № 11. – С. 1159–1164.
21. *Иванов В. В.* Основные закономерности формирования и распространения термальных вод Дальнего Востока СССР / В. В. Иванов // *Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР*. – М. : Медгиз, 1960. – С. 171–260.
22. *Капченко Л. Н.* К вопросу о происхождении вод оз. Байкал / Л. Н. Капченко, Т. П. Гроздова // *Вод. ресурсы*. – 1997. – Т. 24, № 5. – С. 634–638.
23. *Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.
24. *Карпов И. К.* Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии / И. К. Карпов, В. С. Зубков, А. Н. Степанов // *Геология и геофизика*. – 1998. – Т. 39, № 11. – С. 1518–1528.
25. *Комлев Л. В.* Основные геохимические черты современных термальных процессов среднего Тянь-Шаня / Л. В. Комлев, Н. М. Прокопенко // *Материалы по геологии и геохимии Тянь-Шаня*. Ч. 4, 1935. – С. 155–184.
26. *Кононов В. И.* Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод / В. И. Кононов. – М. : Наука, 1965. – 147 с.
27. *Кононов В. И.* Гидрогеология Исландии / В. И. Кононов // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* – 1978. – № 4. – С. 128–143.
28. *Кононов В. И.* Гидротермальная активность Исландии / В. И. Кононов, Б. Г. Поляк // *Исландия и срединно-океанический хребет: Глубинное строение, сейсмичность и геотермальная активность*. – М. : Наука, 1977. – С. 7–82.
29. *Короновский Н. В.* Гидротермальные образования в океанах / Н. В. Короновский // *СОЖ*. – 1999. – № 10. – С. 55–62.
30. *Крайнов С. Р.* Моделирование геохимических процессов в системе гранит/вода с летучими аниогенными (Cl, S, C) компонентами в связи с дискуссионными вопросами геохимии термальных подземных вод / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко // *Геохимия*. – 1996. – № 3. – С. 228–241.
31. *Крайнов С. Р.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.

32. *Красинцева В. В.* Закономерности накопления и рассеяния хлора и брома в подземных водах / В. В. Красинцева // Генезис минеральных и термальных вод. – М., 1968. – С. 104–105.
33. *Ломоносов И. С.* Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны / И. С. Ломоносов. – Новосибирск : Наука, 1974. – 166 с.
34. *Ломоносов И. С.* Геохимические критерии ювенильности современных гидротерм Байкальского рифта и Восточно-Камчатской вулканической зоны / И. С. Ломоносов, В. Д. Пампура // Тектоника и сейсмичность континентальных рифтовых зон. – М. : Наука, 1978. – С. 71–77.
35. *Мартынова М. А.* Современные представления об эволюции состава гидросферы / М. А. Мартынова, А. Ф. Грачев // Проблемы гидрогеохимии и промышленные рассолы. – Минск : Наука и техника, 1983. – С. 16–22.
36. *Мартынова М. А.* О роли глубинного флюида в формировании инверсионных гидрохимических разрезов / М. А. Мартынова, Г. И. Мартынова // Вестн. ЛГУ. Геология. География. – 1984. – Вып. 3, № 18. – С. 78–83.
37. *Мартынова М. А.* К проблеме формирования гидрохимических инверсий / М. А. Мартынова, Г. И. Мартынова, Т. В. Сергеева // Вестн. ЛГУ. Геология. География. – 1986. – Вып. 4, № 18. – С. 29–38.
38. *Мельник Ю. П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд : справ. / Ю. П. Мельник. – Киев : Наукова Думка, 1972. – 96 с.
39. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. – М. : Недра, 1988. – 254 с.
40. *Набоко С. И.* Металлоносность современных гидротерм в областях современной тектонической активности / С. И. Набоко. – М. : Наука, 1980. – 199 с.
41. *Овчинников А. М.* Гидрогеохимия / А. М. Овчинников. – М. : Недра, 1970. – 200 с.
42. *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей: справочное пособие : пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
43. *Рыженко Б. Н.* Химические характеристики (состав, рН, Eh) системы поро́да/вода. 1. Системы гранитоиды/вода / Б. Н. Рыженко, Викт. Л. Барсуков, С. Л. Князева // Геохимия. – 1996. – № 5. – С. 436–454.
44. *Рыженко Б. Н.* Химические характеристики (состав, рН, Eh) систем поро́да/вода. II. Системы «диорит(андезит)/вода» и «габбро(базальт)вода» / Б. Н. Рыженко, Викт. Л. Барсуков, С. Л. Князева // Геохимия. – 1997. – № 12. – С. 1227–1254.
45. *Самсонов В. В.* Иркутский нефтегазоносный бассейн / В. В. Самсонов. – Иркутск : Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1975. – 196 с.
46. *Чудненко К. В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко – Новосибирск : Акад. изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
47. *Шварцев С. Л.* О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах / С. Л. Шварцев // Геохимия. – 1975. – С. 905–917.
48. *Berman R. G.* Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O- K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂ / R. G. Berman // Journ. of Petrology. – 1988. – Vol. 29. – P. 445–522.
49. *Chase M. W.* JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Part 1–2 / M. W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1985. – Vol. 14, suppl. 1. – P. 1–1856.
50. *Craig H.* The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas / H. Craig // Nuclear geology on geothermal areas. – Spoleto, 1963. – P. 17–53.

51. *Craig H.* Isotopic geochemistry of thermal waters / H. Craig, G. Boato, D. E. White // Proc. 2nd Conf. on Nucl. Processes in Geol. Setting. Nat. Acad. Sci.; Nat. Res. Council. – 1956. – Publ. 400. – P. 29–38.
52. *Ellis A. J.* Natural hydrothermal systems experimental hot-water/rock interactions / A. J. Ellis, W. A. I Mahon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1964. – Vol. 28. – P. 1323–1357.
53. *Ellis A. J.* Natural hydrothermal systems experimental hot-water/rock interactions. II / A. J. Ellis, W. A. Mahon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1967. – Vol. 31. – P. 519–538.
54. *Haar L.* NBS/NRC Steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid of water in SI units / L. Haar, J. S. Gallagher and G. S. Kell. – N. Y. : Mc Graw-Hill, 1984. – 318 p.
55. *Helgeson H. C.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals / H. C. Helgeson, J. M. Delany, H. W. Nesbitt // *Amer. J. Sci.* – 1978. – Vol. 278A. – P. 1–229.
56. *Holland T. J. B.* An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2O_2$ / T. J. B. Holland, R. Powell // *J. of metamorphic Geology.* – 1990. – Vol. 8, N 1. – P. 88–124.
57. *Holland T. J. B.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest / T. J. B. Holland, R. Powell // *J. of metamorphic Geology.* – 1998. – Vol. 16, N 3. – P. 309–343.
58. *Johnson J. W.* SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C / J. W. Johnson, E. H. Oelkers, H. C. Helgeson // *Computers Geosci.* – 1992. – Vol. 18. – P. 899–947.
59. *Karpov I. K.* Modeling chemical mass transfer in gheochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik // *Amer. J. Sci.* – 1997. – Vol. 297, N 8. – P. 767–806.
60. *Robie R. A.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway // *U. S. Geol. Survey Bull.* Vol. 2131. – Washington, 1995. – 461 p.
61. *Shock E. L.* Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueuos ions and hydroxide complexes / E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61, N 5. – P. 907–950.
62. *Thompson G.* Basalt-sea water interaction / G. Thompson // *Hydrothermal processe at seafloor spreading centers.* – N. Y. : Plenum press, 1983. – P. 225–278.
63. *Welhan J. A.* Metane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids / J. A. Welhan, H. Craig // *Geophys. Res. Lett.* – 1979. – Vol. 6, N. 11. – P. 829–831.
64. *White D. E.* Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploitation of geothermal energy resources / D. E. White // *Geothermics.* – 1970. – Spec. iss. 2. – Vol. 1. – P. 58–80.

Physic-chemical aspects of the nitrogen term formation in water-granite system

S. Kh. Pavlov, K. V. Chudnenko

Annotation. Modeling of physical and chemical interactions in system "water – granite" in conditions of a nitrogen term formation is held. It is established, that Clarke's contents volatiles in rock can generate the concentration of the main anions corresponding to their contents in natural terms, but at higher, rarely meeting size of mineralization of thermal waters. Modeling solutions, which mineralization there corresponds to widely widespread types a nitrogen term in crystal rocks, have HSiO₃-Na composition. By careful field researches it is established, that Tien-Shan nitrogen terms have hydrosilicate sodium composition. Clark's concentration of nitrogen can provide its receipt in a solution in the quantity providing half of its contents in an atmospheric precipitation or spring waters of a intensive water exchange zone. The high helium concentration established in granites of the base of the Siberian platform, form solutions, in which its contents correspond to contents in wide common types a nitrogen term water. Concentrating of solutions is process not characteristic for a nitrogen term formation.

Key words: hydrogeochemistry, hydroterms, the secondary mineral formation, modeling, physical and chemical processes.

*Павлов Сергей Харитонович
кандидат геолого-минералогических наук
Институт земной коры СО РАН
старший научный сотрудник
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
тел.: (3952) 42–27–77*

*Чудненко Константин Вадимович
доктор геолого-минералогических наук
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН
зав. лабораторией
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А
тел.: (3952) 42–70–79*