На правах рукописи

ЛЕПОКУРОВА Олеся Евгеньевна

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЕВЕРА АЛТАЕ-САЯНСКОГО ГОРНОГО ОБРАМЛЕНИЯ, ФОРМИРУЮЩИХ ТРАВЕРТИНЫ

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск - 2005

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
профессор, лауреат Госпремии СССР
С.Л.Шварцев

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук О.В. Чудаев
кандидат геолого-минералогических наук Е.А. Жуковская

Ведущая организация: Томский государственный университет

Защита диссертации состоится 16 декабря 2005 г. в 10^{30} ч. на заседании диссертационного совета Д212.269.03 при Томском политехническом университете.
Адрес: 634050, г. Томск, ул. Советская 73, 1 корпус, 210 аудитория

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим присылать по адресу 634055, г. Томск, а/я 2282 или по факсу (3822) 492-163

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан «_10_» ноября 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета **О.Г. Савичев**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последнее время особое внимание исследователей разных стран привлекает проблема взаимодействия воды с горными породами. Достаточно сказать, что по этой тематике уже проведено 11 международных симпозиумов, 12–ый пройдет в Китае в 2007 г., предыдущий проходил в США в 2004 г, проводятся весьма разносторонние исследования этой системы, включая минералогические, геохимические, изотопные, экспериментальные, гидрогеологические, рудообразующие и многие др. аспекты. В настоящее время теория взаимодействия воды с горными породами относительно детально разработана с общегеохимических позиций, экспериментального моделирования алюмосиликатов, физико-химического моделирования процессов выветривания и т.д. Как показал С.Л. Шварцев, в водах зоны гипергенеза выделяется несколько стадий взаимодействия воды с горными породами, на которых отмечается вторичное минералообразование, в частности, травертинообразование. На юге Западной Сибири широким распространением пользуется маломощные травертины, образующиеся из холодных пресных вод, генезис которых не может быть объяснен ни одной из существующих схем вторичного карбонатообразования. Поэтому представляется интересным рассмотрение процесса травертинообразования как определенный этап взаимодействия воды с горными породами.

Цель данной работы заключается в рассмотрении геохимических особенностей холодных маломинерализованных подземных вод севера Алтае-Саянского горного обрамления, включая изотопный состав, отлагающих травертины.

Основные задачи исследований:

1) изучить распространенность, морфологию и состав травертиновых образований в регионе; 2) исследовать химический, газовый и микробиологический состав подземных вод, отлагающих карбонатные травертины; 3) изучить изотопной состав углерода как подземных вод, так и травертинов и водорастворенных газов; 4) рассмотреть источники вещества подземных вод, включая CO_2; 5) выявить механизмы, разработать ведущие модели травертинообразования и выделить основные этапы формирования подземных вод в регионе.

Исходный материал. В основу диссертационной работы положены материалы личных исследований автора, проведенные в процессе экспедиционных работ в составе Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (ТПУ), начиная с 2000 г., а также в составе лаборатории гидрогеохимии и геоэкологии Томского филиала Института геологии нефти и газа СО РАН (ТФ ИГНГ СО РАН), начиная с 2002 г., при выполнении госбюджетных и хоздоговорных работ. Также в работе обработан материал предыдущих лет большого коллектива исследователей,

полученных в ходе тематических работ при участии П.А. Удодова, Ю.Г. Копыловой, С.Л. Шварцева, В.М. Матусевича, Н.В. Григорьева, Е.М. Дутовой, А.А. Лукина и многих других сотрудников кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии ТПУ.

В итоге обобщены анализы по геохимии, включая изотопию, подземных вод, отлагающих травертины, начиная с 1964 г., на территории Колывань-Томской складчатой зоны, северо-запада Салаира и юга Кузбасса. Всего в регионе изучено 119 мест травертинообразования, химический, газовый и микробиологический состав вод, исследован изотопный состав углерода воды, травертинов и водорастворенного газа и минералого-петрографический состав травертинов.

Научная новизна. На основе собранного материала за последние 40 лет, автором выяснены и впервые нанесены на карту родники и мелкие ручьи, отлагающие травертины, составлена база данных с макро- и микрокомпонентным, газовым и изотопным составом воды. Наиболее полно проанализирован состав травертинов, рассчитан их химический и минералогический состав. Изучен изотопный состав углерода и сделаны выводы об источнике углекислого газа и других водорастворенных элементов. Подробно исследовано равновесие данных вод с карбонатными и алюмосиликатными минералами. Разработан новый механизм травертинообразования из холодных пресных вод. Впервые травертинообразование рассматривалась как определенный этап взаимодействия воды с горными породами.

Предлагаемые методы, подходы и представления о процессах карбонатообразования в системе вода-порода являются абсолютно новыми, хотя и слабо разработанными, но положительно воспринятыми научной общественностью, поскольку основаны на серьезных результатах экспериментальных данных по растворению алюмосиликатов в различных средах как в России, так и в лучших лабораториях Европы и США.

Защищаемые положения:

1. Холодные маломинерализованные воды, отлагающие травертины, не равновесны с первичными алюмосиликатами, которые служат источником химических элементов и, в частности, кальция на всех этапах взаимодействия воды с горными породами. При гидролизе алюмосиликатов образуется также OH^-, который при взаимодействии с CO_2 формирует гидрокарбонат-ион. Вдоль потока движения воды содержания Ca^{2+} и HCO_3^- в водах растут и на некоторой глубине достигается равновесие воды с кальцитом. В общем случае кальцит начинает выпадать при достижении минерализации > 600 мг/л и pH > 7.3.

2. В регионе имеются два генетических типа CO_2, сопровождающих образование травертинов: 1) биогенный, который в свою очередь делится еще на два подтипа: почвенный, связанный с холодными пресными водами неглубокого залегания и угольный, связанный с

содовыми водами Кузбасса и 2) глубинный (метаморфогенный), генетически не связанный с водами, в которых он распространен.

3. Карбонаты садятся не потому, что выделяется CO_2, а потому, что происходит насыщение воды кальцитом (арагонитом) вследствие непрерывного растворения неравновесных с нею алюмосиликатов. CO_2, в свою очередь, выделяется потому, что осаждаются карбонаты, а не наоборот, как принято считать. Таким образом, травертины – это следствие равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода, а выделяющаяся свободная CO_2 отражает минимальное количество образующихся карбонатов в рассматриваемой системе.

Практическая значимость работы заключается в оценке влияния процессов травертинообразования на миграцию химических элементов в водах и на качество вод. Результаты исследований могут быть использованы различными геологическими организациями, занимающимися гидрогеохимическими поисками МПИ и решением экологических и хозяйственно-питьевых проблем.

Апробация работы. Отдельные разделы работы были доложены на 17 международных и 8 региональных конференциях: на Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005), на Всероссийской молодежной научной конференции “Гидроминеральные ресурсы Восточной Сибири” (Иркутск, 2000), на Международной экологической студенческой конференции “Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ” (Новосибирск, 2001, 2002), на Южно-Сибирской Международной конференции студентов и молодых ученых “Экология Южной Сибири” (Абакан, 2001, 2002), на Годичном собрании Минералогического общества “Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития)” (Москва, 2002), на Всероссийской научной конференции “Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири” (Томск, 2003), на Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2004), на Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии» (Томск, 2004), на научно-практической конференции "Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевого комплекса и производительных сил Томской области" (Томск, 2004). Доклады отмечены 11 дипломами международного уровня I, II, III степеней. По теме диссертации опубликованы 32 работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 70 наименования отечественных и зарубежных

изданий. Материал диссертации изложен на 151 странице, иллюстрирован 44 рисунками и содержит 17 таблиц.

За постоянную поддержку, своевременную помощь и направление хода мыслей автор глубоко благодарен своему научному руководителю доктору геолого-минералогических наук, профессору Степану Львовичу Шварцеву. Искреннюю признательность автор также выражает кандидату геолого-минералогических наук, директору УНПЦ «Вода» Юлии Григорьевне Копыловой, благодаря которой удалось собрать базу данных и построить карту по травертиновым родникам региона. При работе над диссертацией огромную помощь оказали советы и консультации по изотопии - к.х.н. Н.Л. Падалко, а по минералогии - заведующей минералогическим музеем ТПУ Т.Е. Мартыновой и доцента кафедры минералогии и петрографии ТГУ Ю.В. Уткина. Работа выполнялась при поддержке профессоров Н.М. Рассказова и М.Б. Букаты, доцента Е.М. Дутовой, старшего преподавателя О.В. Колоколовой, доцента Н.Г. Наливайко, доцента Р.Ф. Зарубиной и других сотрудников проблемной гидрогеохимической лаборатории, кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии и Томского филиала Института геологии нефти и газа СО РАН. Всем перечисленным автор выражает искреннюю благодарность.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Состояние изученности проблемы

В главе дается анализ современного состояния исследований по изучению вод, отлагающих травертины. Большой вклад в изучение вод, отлагающих травертины, в исследуемом регионе внесли П.А. Удодов, В.М. Матусевич, С.Л. Шварцев, Н.В. Григорьев, Ю.Г. Копылова, Е.М. Дутова и многие др. Выделены два типа вод, отлагающих травертины. Первый тип развит повсеместно и характеризуется низкими температурой, минерализацией и фоновым содержанием CO_2. Классические проявления травертинообразования, связанные со вторым типом вод, в регионе единичны. К ним относится месторождение Терсинских углекислых (CO_2 до 8 *г/л*) минеральных вод на юге Кузнецкого бассейна, изучением которого занимались А.М. Овчинников, Г.М. Рогов и Л.А. Соломко.

Механизмы образования травертинов считаются общепризнанными. По современным взглядам травертины или карбонатные туфы образуются в результате дегазации растворенной угольной кислоты и связанного с этим уменьшения растворимости карбоната кальция. Следовательно, травертины – это следствие выхода на дневную поверхность углекислых вод и дегазации углекислоты. Углекислые воды, а значит и травертины, обычно связывают с зонами глубинных разломов, очагами неоинтрузий, проявлениями современного

или молодого вулканизма и т.д. Это широко известные области альпийской складчатости: Кавказ, Карпаты, Альпы, Пиренеи, Рудные горы, Памир и многие другие регионы мира.

Причинами осаждения карбонатов, наряду с выделением из раствора CO_2, также могут быть рост температуры, рост pH водного раствора и испарение или химическое разложение воды. А.И. Перельман показал, что проявление карбонатообразования особенно активно протекает на геохимических барьерах – щелочном, испарительном и термодинамическом.

Казалось бы, что проблема образования травертинов давно решена и вопрос этот может быть закрыт. Но, как показывают имеющиеся данные, это далеко не так. Во многих регионах мира, в том числе и тектонически пассивных регионах, развиты процессы образования травертинов из обычных холодных вод низкой минерализации, генезис которых не может быть объяснен ни одной из существующих схем вторичного карбонатообразования и поэтому требуется поиск новых механизмов этого, на первый взгляд, очень простого явления.

Глава 2. Методика исследований и фактический материал

Рассматривается количество, виды и методика анализов водных образцов.

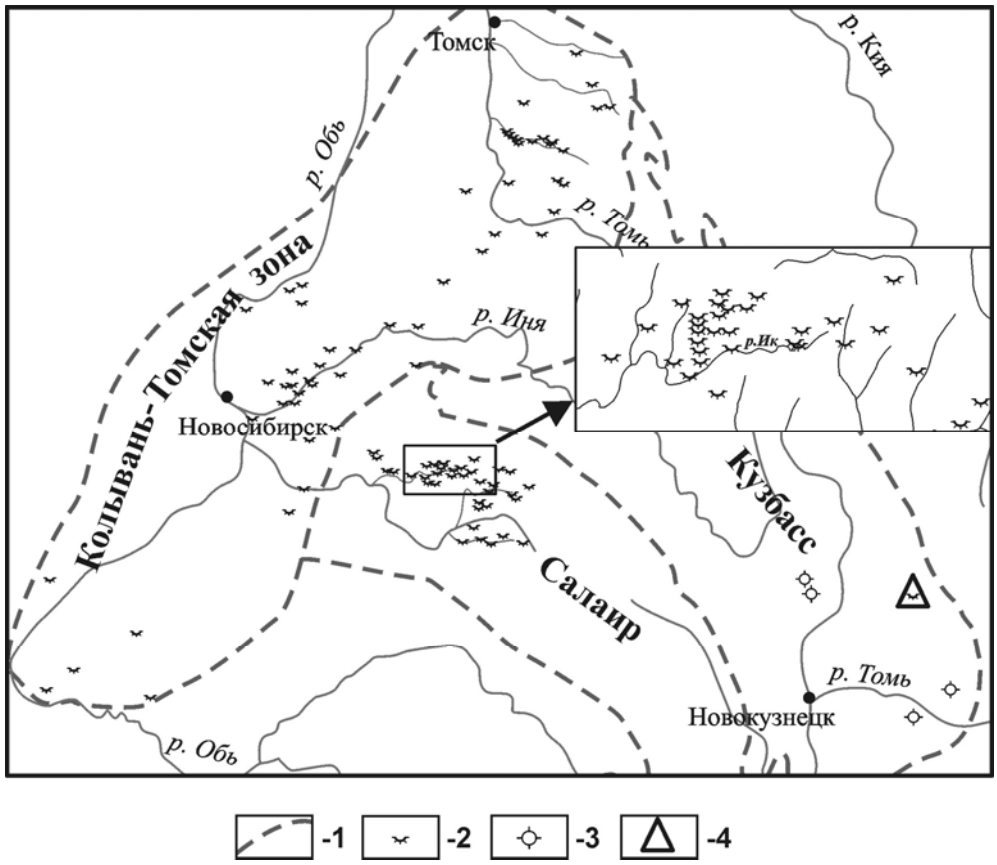


Рис. 1. Распространенность травертинов в регионе:
1 – граница геологических районов; *2* – места образования травертинов из холодных пресных подземных вод; *3* – скважины на содовые воды; *4* – Терсинские минеральные воды

Всего изучено 119 мест травертинообразования (рис. 1). Отобрано 108 проб подземных вод на химический состав, 11 проб на газовый состав, 73 пробы на изотопный состав, из них

35 проб воды, 24 образца травертинов (в том числе 6 образцов исследовались на изотопный состав кислорода) и 8 проб водорастворенного газа. Изучен минералого-петрографический состав 15 образцов травертинов.

Основной объем химико-аналитических работ был выполнен в проблемной лаборатории гидрогеохимии ТПУ под руководством к.г.-м.н. Ю.Г. Копыловой. Изотопный состав углерода исследовался в лаборатории изотопных методов ТО СНИИГГиМС под руководством канд. хим. наук Н.Л. Падалко. Минералого-петрографические особенности травертинов изучались совместно с минералогическим музеем ТПУ под руководством зав. музеем Т.Е. Мартыновой, а также с кафедрой минерологи и петрографии Томского государственного университета (ТГУ), непосредственно с к.г.-м.н. Ю.В. Уткином.

При обработке фактических данных применялись стандартные методы математической статистики. Для изучения равновесия вод с вмещающими породами использовали физико–химические методы равновесной термодинамики. При интерпретации гидрогеохимической информации применены программы Surfer, CorelDRAW, MapInfo, Exel, Statistika и др.

Глава 3. Природные факторы формирования подземных вод

Приводится описание физико-географических, геоморфологических и геологических условий региона. По структурно-тектоническим элементам в пределах северной части Алтае-Саянской горной страны выделяются Салаирский кряж, Колывань-Томская складчатая зона, Кузнецкая межгорная впадина. Орографические особенности региона, характеризующиеся постепенным повышением территории от Обь-Томского и Томь-Чулымского междуречьев к их горному обрамлению на юге и юго-востоке, определяют основные закономерности распределения атмосферных осадков, а также поверхностного и подземного стока. Величина подземного стока увеличивается с повышением элементов рельефа. Климат резко континентальный с продолжительной (до 5—6 месяцев) и холодной зимой, кратковременным и жарким летом.

Важнейшей особенностью геологического строения региона является наличие двух структурных этажей: нижнего, сложенного палеозойскими и допалеозойскими образованиями, сильно дислоцированными в позднегерцинскую фазу тектогенеза, и верхнего, представленного рыхлыми, преимущественно песчано-глинистыми осадками мезо-кайнозойского возраста, мощностью 0-40, реже до 100 м. Среди пород средне - и верхнечетвертичного возраста достаточно широко на водораздельных участках развиты лессовидные карбонатные суглинки и глины, подстилаемые мелкозернистыми песками. На поверхности палеозойских образований широким распространением пользуется древняя кора выветривания преимущественно каолинит-гидрослюдистого состава, реже встречаются бокситоносные глины.

Глава 4. Гидрогеологические условия региона

Описаны основные водоносные комплексы, условия питания и разгрузки, химический и газовый состав, зональность подземных вод Салаира, Колывань-Томской складчатой области и Кузбасса, дается их обобщенная характеристика. Гидрогеологические особенности района определяются его геолого-структурными особенностями. Район, как уже говорилось выше, характеризуется четко выраженным двухярусным строением. Воды верхнего структурного этажа относятся к порово-пластовому типу, а нижнего – к трещинному, обусловленному наличием в верхней части коренных пород мощной зоны трещиноватости. Подземные воды верхнего и нижнего этажей разделены водоупорными породами кор выветривания, имеющих региональное распространение. Однако, в долинах рек, на отдельных участках водоразделов глины кор выветривания отсутствуют, что обусловливает гидравлическую связь между водоносными комплексами обоих этажей.

Г.М. Рогов относит северную часть Саяно-Алтайской гидрогеологической области к *Кузнецкой водонапорной системе*, в которую входит Кузнецкий угольный бассейн с окружающими горными сооружениями: восточный склон Салаирской гидрогеологической складчатой области, западный и северный склон Кузнецко-Алатаусской гидрогеологической складчатой области и Колывань-Томская гидрогеологическая складчатая область. Это единая водонапорная система с областями подземного и поверхностного стока в долины рр. Томи и Ини. По условиям залегания, движения и особенностям химического состава в данном регионе Г.М. Роговым выделено всего пять водоносных комплексов ($PR – C_1^{1+2}$, C_1-P_2, $P – T$, K-J-T, $P – N$ - Q). Три первых водоносных комплекса относятся к складчатому фундаменту, два последних – к рыхлому осадочному чехлу.

Глава 5. Особенности распространения и состав травертинов в регионе

Рис. 2. Фото чаши «Удивительной» (верховья р. Басандайка)

Изучены особенности проявлений и минералого-петрографический состав образующихся травертинов. В современных условиях травертинообразование из пресных холодных вод пользуется широким распространением на юге Западной Сибири. Наши исследования проводились в пределах Колывань-Томской складчатой зоны, на Салаире и в Кузбассе (рис. 1). На этой территории выявлено 119 мест травертинообразования. И это далеко не полная картина: при детальных исследованиях их количество может быть удвоено или даже утроено.

Обычно травертины развиты у мест выхода родников на дневную поверхность и имеют невыдержанную по потоку

протяженность и небольшую мощность от 2-5 до 30-40 см. Травертиновые постройки представлены в виде чаш до полуметра высотой (рис. 2), ванн, каскадов, конусов выноса, покровов и маломощных налетов. Некоторая часть травертиновых отложений морфологически не оформлена, что объясняется, с одной стороны, молодостью этих геологических объектов, а с другой – их хрупкостью и подверженностью к саморазрушению. На территории Томской области некоторые родники с травертинообразованием относят к геологическим памятникам природы и подлежат охране.

Лишь у небольшой части родников на поверхности воды выделяются пузырьки углекислого газа. В основном содержание в воде CO_2 фоновое и пузырьки не выделяются.

Осаждающиеся карбонаты представляют собой псевдоморфозы по растительным остаткам и мхам, которые рассматриваются как центры кристаллизации минералов. Это прочные и пористые породы, сероватых и буроватых оттенков. Текстуры изученных нами пород представлены от оолитовых, кавернозных до корочек налета и натечных.

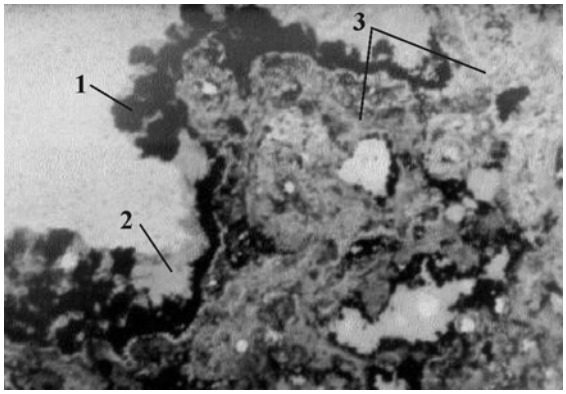


Рис. 3. Образец травертина чаши «Удивительной» под микроскопом, увеличение ×2,5, николи параллельны:
1 – бернессит; *2* – лимонит; *3* – карбонатно-глинистый материал

При изучении в шлифах установлено (рис. 3), что травертины сложены большей частью не кальцитом, а арагонитом (60-80%). Цемент, как правило, крустификационный, поровый или базальтовый, сложен тонкозернистым арагонитом, переслаивающимся с большим количеством такого же тонкодисперсного глинистого материала, не поддающегося диагностике. Отмечается также наличие пленок гидроокислов железа – лимонита (до 15%) и тонкодисперсных колломорфных образований водного окисла марганца – бернессита (до 10%), изучением которого занимался В.А. Баженов. Со временем в травертинах создаются зоны уплотнения и арагонит кристаллизуется в кальцит. Растительные остатки представлены чаще всего мхом, иногда встречаются и древесные остатки.

Из 119 изученных мест травертинообразования 118 приурочены к холодным пресным водам и лишь одно – к Терсинским углекислым минеральным водам. Здесь по крупному региональному разлому поднимается CO_2, который по данным изотопного анализа углерода имеет метаморфический генезис. Содержание газа фиксируется до 8 г/л. Мощность травертиновых построек в отдельных случаях достигает 3 м. Однако на фоне такого разнообразия карбонатообразования из пресных вод, это лишь единственный случай в региона.

Глава 6. Геохимия подземных вод

Рассмотрены химический и газовый состав подземных вод, отлагающих травертины, равновесие таких вод с карбонатными и алюмосиликатными породами и изотопный состав углерода подземных вод. Химический состав подземных вод родников, отлагающих травертины, представлен в таблице 1. Изученные воды являются холодными (4-14^{0}C в летний период), в подавляющем большинстве пресными (300-1100 мг/л), нейтральными или слабощелочными (pH 6.5–8.4) гидрокарбонатными кальциевыми или кальциево-магниевыми. Содержания свободной CO_2 невысоки, обычно 20-60 мг/л, что является фоном для данного региона. Состав водорастворенных газов является азотно-кислородно-углекислым, по генезису – атмосферным.

Таблица 1.Химический состав подземных вод, отлагающих карбонатные травертины, мг/л

Регион	Салаир (58)	Колывань-Томская складчатая зона (55)
t, ^{0}C	4-14.0 7.6	4-12.0 8.2
pH	6.5-8.4 7.3	6.6-8.3 7.5
$Fe_{общ}$	0-6.0 0.7	0-4.0 0.4
CO_2	4.1-93.2 25.8	0-117.7 24.6
HCO_3^-	183-610 434	165-744 418
SO_4^{2-}	0-40.0 4.9	0-40.0 8.4
Cl^-	0-34.0 9.3	0.4-14.4 5.6
Ca^{2+}	40-152 105	30-186 81
Mg^{2+}	0-42.7 17.9	3.7-100.0 33.6
Na^+	0-170 19	4-145 30
K^+	0-2.4 0.5	0.5-2.6 1.1
Σ	350-803 596	318-1112 565

Над чертой - пределы содержаний, под чертой – среднее значение. В скобках после названия региона – количество проб.

Таким образом, изученные воды являются инфильтрационными азотно-кислородно-углекислыми пресными гидрокарбонатными кальциевыми, циркулирующие в пределах зоны активного водообмена.

Терсинские углекислые воды

В отличие от описанных выше, Терсинские минеральные воды по химическому составу являются (табл. 2) немного более теплыми (14^{0}C на устье) солоноватыми (4.6-4.7 г/л) слабокислыми (pH 6.5-6.6) гидрокарбонатными натриево-кальциевыми. Свободный выделяющейся газ содержит 51-82% CO_2.

Судя по их температуре и составу, – это воды относительно неглубокого залегания (<1 км), относятся к зоне замедленного водообмена. Об этом свидетельствует их содовый состав и повышенные содержания хлора, что характерно для вод этой зоны на глубине 0.4 – 1.0 км (Домрочева, 2005). Отличие этих вод в том, что они содержат высокие содержания CO_2 (до 8 г/л) глубинного генезиса, что подтверждают приведенные ниже данные по изотопному составу углерода. Наличием CO_2 объясняются и их более низкие значения pH, обычно не характерные для содовых вод этого региона.

Таблица 2. Химический состав Терсинских минеральных вод, мг/л

№	Привязка	Глубина отбора, м	t, ^{0}C	pH	$Fe_{общ}$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SiO_2	Сумма ионов
130	скв.1011, август 2003 г.	370	13	6.5	14.2	3343	0	126	290	91.5	800	16.2	71	4667
131	скв.1011, август 2004 г.	370	12	6.6	14.2	3386	1	141	270	75.0	905	10.9	71	4561

Между тем для подземных вод юга Кузбасса на глубине 0,3 – 1,2 км характерен гидрокарбонатный натриевый (содовый) состав с преобладанием в газовой составляющей метана. Это инфильтрационные воды зоны замедленного водообмена.

Равновесие подземных вод с алюмосиликатными и карбонатными породами

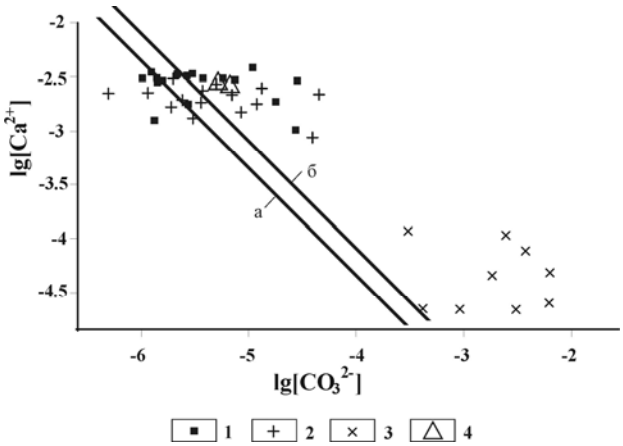


Рис. 4. Степень насыщения подземных вод относительно кальцита при 25^{0}C (а) и 5^{0}C (б): *1*- родники Салаира; *2* – родники Колывань-Томской складчатой зоны; *3* – содовые воды Кузбасса; *4* – Терсинские минеральные воды

Исследования характера равновесия подземных вод Колывань-Томской складчатой зоны и Салаира с карбонатами (рис. 4) показали, что 2/3 всех вод либо равновесны к кальциту, либо близки к равновесию и только 1/3 точек неравновесны с этим минералом. Последнее можно объяснить тем, что опробование проводилось в основном в летне-осенний сезон, когда идут дожди и вода родников разбавляется этими ультрапресными водами, которые не успевают долго взаимодействовать с горными породами. В общем случае кальцит начинает выпадать при достижении минерализации > 600 мг/л и pH > 7.3.

Терсинские углекислые воды хотя и отличаются относительно низкими значениями pH, но и они насыщенны к кальциту, который активно здесь формируется. Эта же картина характерна и для содовых вод угольных отложений, несмотря на низкие содержания кальция.

Изучение характера равновесия воды с алюмосиликатными минералами показало, что независимо от выбранных координат все точки располагаются в поле устойчивости глинистых минералов (рис. 5). В данном случае подтверждается принцип, обоснованный С.Л. Шварцевым (1991) о равновесно-неравновесном характере системы вода-порода. Это принципиальное положение, т.к. свидетельствует о том, что вода независимо от глубины залегания, pH, температуры, геохимической среды, состава вмещающих пород растворяет одни минералы и формирует другие, которые выпадают из раствора. К последним относятся в подавляющем большинстве глинистые минералы и кальцит.

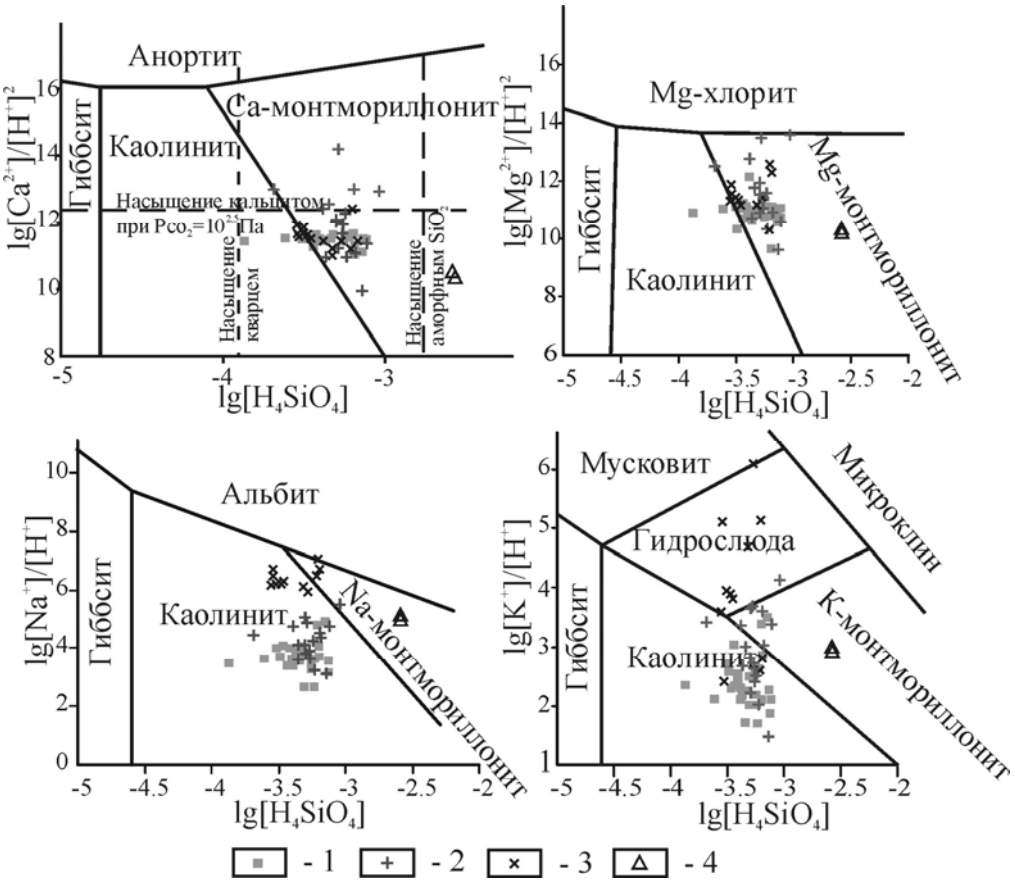


Рис. 5. Диаграммы равновесия подземных вод юго-востока Западной Сибири с некоторыми минералами. *Условные обозначения см. рис. 4.*

Таким образом, как пресные воды, отлагающие травертины в Колывань-Томской зоне и Салаире, так и углекислые минеральные воды Терсинки и типичные метановые содовые воды Кузбасса не равновесны с первичными алюмосиликатами, которые служат источником химических элементов и, в частности, кальция на всех этапах взаимодействия воды с горными породами.

Результаты изотопных исследований

Проанализировано 67 проб на изотопный состав углерода; из них 35 гидрокарбонат-иона, 24 кальцита, 5 углекислого газа и 3 метана (табл. 3).

Таблица 3. Изотопный состав углерода подземных вод и отлагающих травертинов

$\delta^{13}C$	Родники Салаира (19)	Родники Колывань-Томской складчатой зоны (29)	Родники Кузбасса (3)	Содовые воды Кузбасса (8)	Терсинские минеральные воды (2)
HCO_3^-	-16.0-(-11.8) -14.0	-25.7-(-12.1) -15.5	-24.4-(-17.6) -21.1	-13.2-(-8.0) -10.8	-4.3
$CaCO_3$	-20.3-(-16.3) 19.0	-14.0-(-12.0) -12.8	-	-	-
CO_2	-	-	-26.3	-10.1-(-7.5) -8.8	-12.3-(-6.2) -9.3
CH_4	-	-	-39.3	-51.4-(-38.0) -44.7	-

Результаты изотопных исследований позволяют установить следующие закономерности для подземных вод региона.

а) Значения $\delta^{13}C$ иона HCO_3^- родников и скважин, вскрывших пресные подземные воды всего региона изменяются от –12.8 до –25.7‰, что свидетельствует о преимущественной роли биогенных источников углерода и CO_2, т.к. ион HCO_3^- формируется за счет нейтрализации гидроксильной группы OH^-, образующейся из воды в процессе протекания реакции гидролиза алюмосиликатов и CO_2 по реакции (Шварцев, 1998):

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

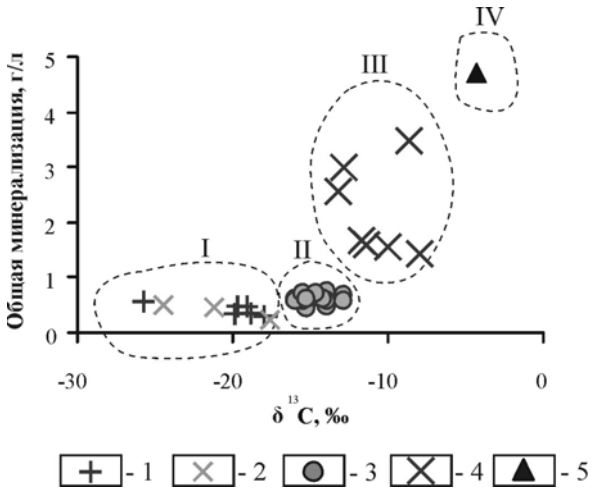


Рис. 6. Зависимость изотопного состава углерода гидрокарбонат-иона от общей минерализацией подземных вод:
1- родники Колывань-Томской складчатой зоны; *2* – родники Кузбасса; *3* – родники Салаира; *4* – содовые воды Кузбасса; *5* – Терсинские минеральные воды. Источник углерода: I – биогенный; II – биогенный + карбонатные породы; III - угольный; IV – эндогенный (метаморфогенный)+угольный

Это же подтверждает и изотопный анализ самого углекислого газа, который в точке 121 оказался равным величине -26.3‰. В целом отмечается существенное облегчение изотопного состава углерода вод родников Колывань-Томской зоны и Кузбасса (на 3-12 ‰) по сравнению с углеродом вод подобных родников Салаира (рис. 6). Источником углерода для вод Салаира является как биогенная углекислота, так и углекислота, образующаяся при растворении карбонатных пород. Последние на Салаире, в отличие от Колывань-Томской складчатой зоны и Кузбасса, пользуются значительно более широким распространением, и влияют на изотопный состав HCO_3^-, образующийся при растворении кальцита по реакции:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-. \quad (2)$$

б) CO_2 и HCO_3^- содовых вод Кузбасса колеблется в пределах от -10.1 до -7.5 и от -13.2 до -8.0‰ соответственно. Источник также биогенный, но наряду с изотопно легкой биохимической углекислотой здесь присутствует значительная доля изотопно тяжелой биохимической углекислоты (деструктивной), образующейся в процессе метанообразования при метаморфизме углей. Известно, что в процессе метаморфизации органического вещества идет фракционирование изотопов углерода: более легкие концентрируются в метане, более тяжелые – в углекислом газе (Галимов, 1968).

в) Гидрокарбонат-ион Терсинской минеральной воды значительно обогащен тяжелыми изотопами углерода до значений δ^{13} C = - 4.3‰. Изотопный состав углекислого газа Терсинки не постоянен и колеблется в пределах от -12.3 до -6.2‰, что указывает на смешенное происхождение CO_2. Углекислота, образовавшаяся при окислении угля, смешивается с глубинной углекислотой и в раствор попадает изотопно тяжелый, но различный по составу, гидрокарбонат-ион. При этом доля биогенной (угольной) углекислоты постоянно меняется: при ее поступлении изотопный состав углерода становится легче, когда угольный CO_2 не поступает, а присутствует лишь метаморфогенный CO_2, изотопный состав становится тяжелее.

г) Изотопный состав углерода и кислорода травертиновых образований родников является обычным для пресноводных карбонатов. Значения δ^{13}C изменяются от –12.0 ‰ до –20.3‰.

Глава 7. Геохимические условия образования травертинов

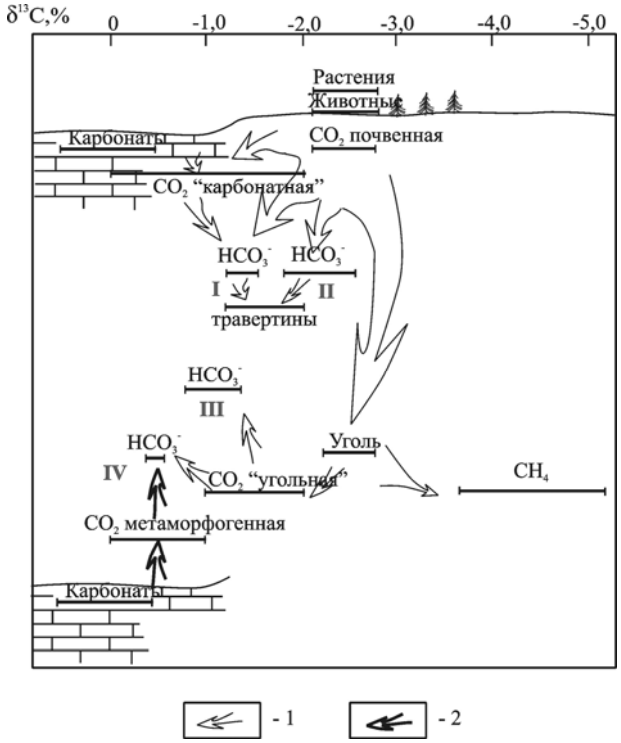


Рис. 7. Схема формирования гидрокарбонат-иона подземных вод Салаира (I) и Колывань-Томской складчатой зоны (II), отлагающих травертины, содовых вод Кузбасса (III) и Терсинских минеральных вод (IV) (составлена на основе схемы Э.М. Галимова, 1968):
1 – биохимические процессы; *2* – глубинные (метаморфогенные) процессы.

Рассмотрены источники углекислого газа в подземных водах региона, предложены новые механизмы и модели образования травертинов. Изложенные выше факты показывают, что в регионе имеются два генетических типа CO_2, сопровождающих образование травертинов: 1) биогенный, который в свою очередь делится еще на два подтипа: почвенный, связанный с холодными пресными водами неглубокого залегания, и угольный, связанный с содовыми водами Кузбасса; 2) глубинный (метаморфогенный), генетически не связанный с водами, в которых мы его наблюдаем (рис. 7). В первом случае углекислота образуется за счет окисления органического вещества почвенных и подпочвенных горизонтов, а также угольных пластов, во втором, - путем разложения карбонатных минералов на значительных глубинах при температуре не менее 200^0C (Киссин, 1967).

Но почему же садятся карбонаты в первом случае? Ни одна из обычно называемых причин (выделение CO_2, повышение pH или температуры) в данном случае не действует. Для объяснения этого феномена необходимо обратить внимание на неравновесно-равновесный характер системы вода-порода (Шварцев, 1991, 1998). Неравновесное состояние воды с первичными алюмосиликатами приводит к их медленному растворению с переводом Ca и других элементов в раствор по реакции гидролиза. Например,

$$Ca[Al_2Si_2O_8] + 3H_2O + \boldsymbol{2CO_2} = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{2+} + 2HCO_3^- . \quad (3)$$

При этом ион HCO_3^- формируется за счет CO_2 биогенного генезиса и OH^- по реакции (1). Вдоль потока движения воды содержания Ca^{2+} и HCO_3^- в водах растут и на некоторой глубине достигается равновесие воды с кальцитом, который и начинает осаждаться по реакции с выделением CO_2 и H_2O

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3 + H_2O + \boldsymbol{CO_2}. \quad (4)$$

Следовательно, при осаждении кальцита выделяется половина того же углекислого газа, который принимал участие в реакции гидролиза алюмосиликатов (3), т.е. биогенного генезиса, и который, пройдя стадию связывания в ион HCO_3^-, снова оказался в форме газовой фазы. Этот новый механизм образования травертинов меняет причину и следствие: *карбонаты садятся не потому, что выделяется CO_2, а потому, что происходит насыщение воды кальцитом (арагонитом) вследствие непрерывного растворения неравновесных с нею алюмосиликатов. CO_2, в свою очередь, выделяется потому, что осаждаются карбонаты, а не наоборот, как принято считать*. Последнее особенно интересно, т.к. позволяет устанавливать количественные зависимости между масштабами образующегося углекислого газа и масштабами травертинообразования. Отсюда следует важный вывод о том, что *по количеству выделяемого CO_2 можно судить о количестве выпадающих карбонатов в единицу времени в конкретной геологической системе*.

Образовавшийся CO_2 по реакции (4) может остаться в растворенном виде в подземной воде, может тут же участвовать в реакциях гидролиза алюмосиликатов и т.д. Но если его количество превышает его растворимость, то он выделяется в свободную газовую фазу. Газообразный CO_2 стремиться в область более низких давлений, т.е. к поверхности земли. В случае наличия концентрированного выхода воды, CO_2 по этим же каналам вместе с водой (а возможно и без нее) образует на поверхности земли выходы свободного и растворенного газа. На рисунке 8 изображен один из возможных вариантов образования травертинов и образования свободного CO_2.

Обратим внимание на то, что по предлагаемому нами механизму травертины образуются не только на поверхности земли, где вода насыщена к кальциту, но и на разных глубинах. Осаждение карбонатов на дневной поверхности дополнительно, конечно, стимулируется

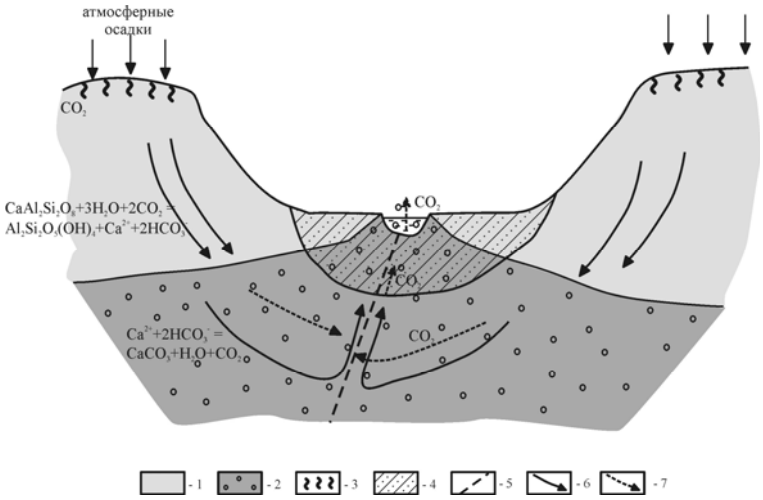


Рис. 8. Схема движения подземных вод зоны активного водообмена и образования травертинов:
1 – зона ненасыщенных вод кальцитом; *2* – зона насыщенных вод кальцитом, осаждения кальцита и выделения пузырьков газа CO_2; *3* – почвы; *4* – песчано-сланцевые породы; *5* –дизъюнктивное нарушение; *6* – направление движения воды; *7* – возможное направление движения CO_2

процессом выделения CO_2 в атмосферу. Поэтому этот процесс и принимается за основной механизм травертинообразования. По нашему же мнению, это только небольшая видимая часть процесса осаждения, а основной механизм заключается в другом. Выделение CO_2 – это только частный случай более сложного процесса образования вторичных карбонатов.

Еще более сложен механизм образования травертинов в случае поступления глубинной CO_2 в зону осаждения карбонатов (Терсинские воды) (рис. 9). По нашему мнению и в этом случае нельзя представлять себе механизм образования травертинов только как следствие выделения свободной CO_2 на дневной (или околодневной) поверхности. Это слишком поверхностно. В этой связи нельзя

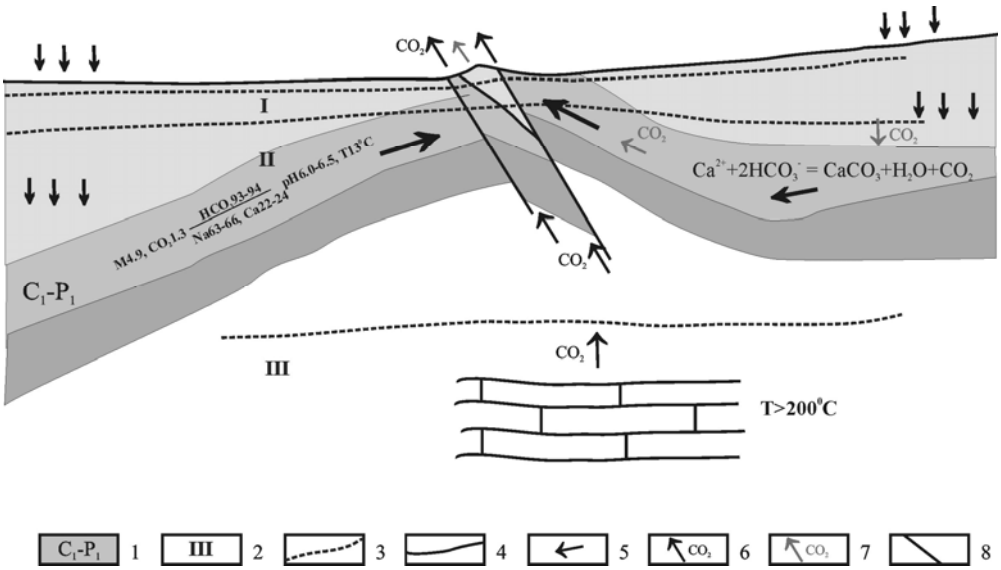


Рис. 9. Схема движения Терсинских углекислых минеральных вод и образования травертинов (составлена на основе гидрогеохимического разреза Г.М. Рогова, 1980):
1 – водоносный комплекс каменноугольных и нижнепермских отложений; 2 – вертикальные зоны: *I* - зона интенсивного водообмена с кислородно-азотно-углекислыми HCO_3-Ca водами с минерализацией до 0,6-0,8 г/л; *II* – зона замедленного водообмена с метаново-азотными HCO_3-Na водами с минерализацией до 2,0-10,0 г/л; *III* – зона весьма замедленного водообмена с метановыми и углекислыми Cl-Na водами с минерализацией более 10 г/л; *3* – границы между вертикальными зонами; *4* – границы между водоносными комплексами; *5* – направление движения воды; *6-7* – возможное направление движения CO_2 (6 – глубинного CO_2; 7 – биогенного CO_2); *8* – зоны разрывных нарушений.

не напомнить, что, например, в почве, мощность которой не более 1 м, состав просачивающихся атмосферных осадков меняется многократно в каждом из почвенных горизонтов.

Появление дополнительных количеств CO_2 в щелочных содовых водах зоны замедленного водообмена прежде всего ведет к понижению pH, нарушению установившегося термодинамического равновесия, частичному растворению карбонатов, если такие в системе имеются, ускорению растворения алюмосиликатов в условиях повышенного парциального давления т.д. В результате формируется новое равновесно-неравновесное состояние, которое в случае Терсинских вод отличается более кислой средой, более высокой соленостью воды, содержанием Ca, SiO_2 и т.д. (табл. 3).

Поскольку в условиях новой геохимической среды неравновесный характер системы вода – первичные алюмосиликаты сохраняется (рис. 5), растворение последних восстанавливает равновесие с кальцитом, который и формируется в этих условиях при pH 6.0 - 6.5. Осаждение карбонатов ведет к выделению CO_2 по реакции (4) и далее процесс идет аналогично тому, который описан для зоны активного водообмена, но только на большей глубине. И только частично карбонаты садятся у поверхности земли.

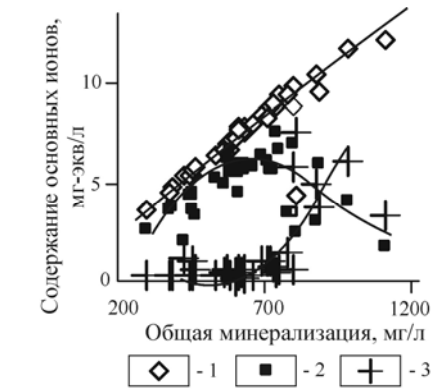
Следовательно, мы полагаем, что и в случае поступления глубинной CO_2 механизм образования травертинов не меняется. Разница лишь в том, что в зону активного водообмена CO_2 поступает сверху, а в зону замедленного водообмена – снизу. Естественно, что в последней исходный состав воды как и геохимическая среда могут быть разными и соответственно формирующаяся геохимическая среда может быть весьма различной.

Сказанное позволяет нам предположить, что и при наличии источников глубинной углекислоты механизм образования травертинов остается тем же, т.е. *травертины – это следствие равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода, а выделяющаяся свободная CO_2 отражает минимальное количество образующихся карбонатов в рассматриваемой системе*. Минимальное потому, что часть выделившегося CO_2 могла вступить в реакции гидролиза. В связи со сказанным возникает вопрос: могут ли садиться карбонаты при выделении CO_2 из раствора. Ответ заключается в том, что да, могут, но это частный случай, который не характеризует явление в целом.

Глава 8. Формирование состава подземных вод региона

Изучены этапы формирования состава подземных вод, отлагающих травертины: для зоны активного и зоны замедленного водообмена. Атмосферные осадки (атмогенный этап) на пути своего движения, прежде всего, встречают растения и почвы (биогенный этап). Богатые кислородом они окисляют органическое вещество и обогащаются

дополнительными порциями углекислого газа. Дальнейшая эволюция состава вод контролируется типом водовмещающих пород и характером водообмена (литогенный этап).



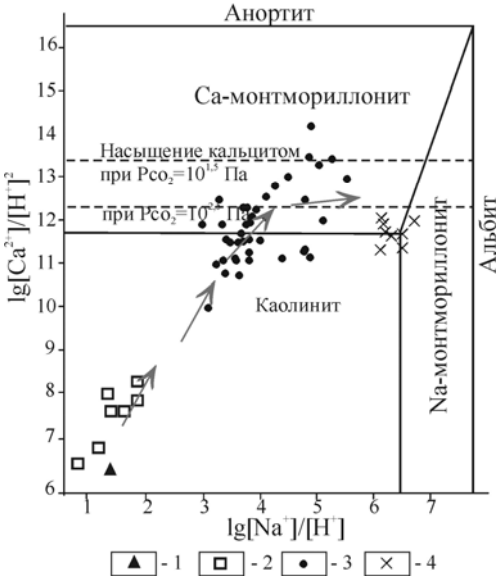


Рис.10. (вверху) Зависимость основных ионов подземных вод Салаира и Колывань-Томской складчатой области, отлагающих травертины, от степени солености:
1 – гидрокарбонат-ион; *2* – кальций; *3* – натрий.

Рис. 11. (внизу) Система HCl-H_2O-Al_2O_3-Na_2O-CaO-CO_2-SiO_2 при 25^0 С и $\lg[H_4SiO_4] = -3{,}5$ с нанесением данных по составу подземных вод района исследований:
1 – атмосферные осадки; *2* – почвенные воды; *3* - подземные воды, отлагающие травертины, Колывань-Томской зоны и Салаира; *4* – содовые подземные воды Кузбасса. *Стрелкой показано направление эволюции состава воды.*

Вода, обогащенная агрессивной CO_2, не равновесна с песчано-сланцевыми породами, развитыми на данной территории, и активно их растворяет. В раствор, наряду с другими элементами, переходят ионы Ca^{2+} и HCO_3^-, растет pH. На участках достаточно активного водообмена формируются алюминиево-кремнистый и кремнисто-натриевый геохимические типы вод (Шварцев, 1998), характеризующиеся отложением каолинита и монтмориллонита.

Дальнейший рост pH приводит к уменьшению растворимости карбонатов, поэтому на определенном этапе эволюции состава подземных вод при pH>7.3 и минерализации >0.6 г/л высаживается кальцит и начинает формироваться щелочной карбонатно-кальциевый геохимический тип вод. С этого момента состав раствора контролируется не только глинами, но и карбонатами. Поэтому дальнейшая его эволюция (зона замедленного водообмена) связана с преимущественным концентрированием уже не кальция, а натрия, что, в конце концов, приводит к накоплению в растворе соды. Из раствора вместе с глинами и кальцитом уходят Ca, Mg, K и частично Na. Однако большая часть последнего сохраняется в растворе. В общем случае при минерализации более 1 г/л натрий начинает преобладать над кальцием. Общая схема такой эволюции состава подземных вод хорошо прослеживается на рис. 10. и 11.

Поэтому в зоне замедленного водообмена на юге Кузбасса распространен щелочной карбонатно-кальциевый (содовый) геохимический тип вод. Это инфильтрационные воды, формирующиеся в условиях инконгруэнтного растворения алюмосиликатов с образованием глин (монтмориллониты и гидрослюды) и вторичных карбонатных разностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На севере Алтае-Саянского горного обрамления широким распространением пользуются травертины, большая часть которых связана с холодными пресными водами. Значительно реже встречаются травертины, генезис которых обусловлен выходом на дневную поверхность высокоуглекислых слабокислых солоноватых вод содового типа.

2. Холодные пресные воды являются инфильтрационными азотно-кислородно-углекислыми гидрокарбонатными кальциевыми, которые формируют зону активного водообмена. Источником CO_2, как показали изотопные данные, служит почвенное и подпочвенное органическое вещество. Биогенная CO_2, участвуя в реакциях гидролиза алюмосиликатов, образует HCO_3^- и Ca^{2+}, которые после достижения равновесия формируют вторичные карбонаты (травертины). Такие воды характеризуются общей минерализацией 0.6 - 1.0 г/л и pH 7.3 - 7.8.

3. Другой тип вод, отлагающих травертины, отличается повышенной минерализацией (4 - 5 г/л), характером геохимической среды (pH 6.4 – 6.6) и связан с зоной замедленного водообмена. Но основное отличие этого типа вод – наличие CO_2, который, как показал изотопный анализ, генетически не связан с этими водами, а поступает с большей глубины и имеет скорее всего метаморфическое происхождение.

4. Появляющаяся в водной системе CO_2 из того или иного источника участвует в реакциях гидролиза алюмосиликатов, в результате формируются ионы HCO_3^- (CO_3^{2-}) и Ca^{2+}, которые после достижения равновесия осаждают кальцит (арагонит), образование которого сопровождается выделением CO_2. В этом состоит общность механизмов образования травертинов независимо от источника CO_2.

5. Карбонаты садятся не потому, что из раствора выделяется CO_2, а потому, что в неравновесно-равновесной системе вода – порода достигается равновесие водного раствора с кальцитом, образование которого сопровождается выделением CO_2. По количеству выделяемого CO_2 можно судить о количестве выпадающих карбонатов в единицу времени в конкретной геологической системе.

6. По разработанному нами механизму травертины образуются не только и не столько на поверхности земли или близповерхностной части разреза, но везде, где достигается равновесие с кальцитом (арагонитом). Осаждение карбонатов на поверхности – это лишь частный случай более общего процесса, который широко развит в верхней части земной коры практически всюду, где есть вода: осадочных бассейнах, гидротермальных системах, корах выветривания, морском дне и т.д.

Список основных работ опубликованных по теме диссертации:

1.Петрова О.Е. Условия образования и петрографические особенности травертинов в северной части Колывань-Томской зоны / О.Е. Петрова, Т.Е. Мартынова // Горно-геологическое образование в Сибири.100 лет на службе науки и производства. - Томск: Изд-во ТПУ. – 2001. - С.65-68.

2.Петрова О.Е. Оценка экологического состояния вод Таловских чаш / О.Е. Петрова // Экология Южной Сибири. – Красноярск: Краснояр. гос. ун-т. - 2001. - Т.2. - С. 44-45.

3.Петрова О.Е. Микрофлора подземных вод бассейна р.Тугояковка как показатель эколого-геохимического состояния / О.Е. Петрова // Проблемы геологии и освоения недр. - Томск: Изд. НТЛ. – 2002. - С. 193-194.

4.Петрова О.Е. Геохимические условия травертинообразования (на примере бассейна р. Тугояковка) / О.Е. Петрова, Ю.Г. Копылова, Т.Е. Мартынова // Известия Томского политехнического университета. - Томск: Изд-во НТЛ. - Т. 305, вып. 6. - 2002. – С. 304-319.

5.Петрова О.Е. Изотопный состав углерода и кислорода травертиновых родников Колывань-Томской складчатой области / О.Е. Петрова, Е.М. Дутова, Ю.Г. Копылова, Н.Л. Падалко // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири. – Томск: Изд-во ТПУ. - 2003. – С.101-104.

6.Петрова О.Е. Геохимия подземных вод юго-востока западной Сибири, отлагающих травертины / О.Е. Петрова, Ю.Г. Копылова // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. - Томск: Изд. НТЛ. – 2004. - С. 184-188.

7.Петрова О.Е. Источник углерода Терсинских минеральных вод / О.Е. Петрова, О.А. Мачкасова // Проблемы геологии и освоения недр. - Томск: Изд. НТЛ. – 2004. - С. 342-343.

8.Петрова О.Е. Источник углерода в подземных водах юга Кузнецкого угольного бассейна по изотопным критериям / О.Е. Петрова, С.Л. Шварцев, Н.Л. Падалко // Материалы научного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. – Москва. – 2004. - С. 95.

9.Petrova O.Ye. Ecological - geochemical condition of underground water of small streams of tom-river bassein (around Tomsk) / O.Ye. Petrova, J.G. Kopylova // Science for Watershed Conservation: Multidisciplinary Approaches for Natural Resource Management. – Ulan-Ude: Publishing House of the Buryat Scientific Center, SB RAS. – 2004. - P. 74-75.

10. Петрова О.Е. Родники с травертинообразованием бассейнов малых рек р. Томи (юг Томской области) / О.Е. Петрова, Ю.Г. Копылова // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевого комплекса и производительных сил Томской области. – Томск. – 2004. - С. 205-206.

11. Петрова О.Е. Особенности изотопного состава углерода в подземных водах юга Кузбасса / О.Е. Петрова // Проблемы геологии и освоения недр. - Томск: Изд. НТЛ. - 2005 (принята в печать).

12. Шварцев С.Л. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных и солоноватых вод на юге Западной Сибири / С.Л. Шварцев, О.Е. Петрова, Ю.Г. Копылова // Геохимия (принята в печать).