

На правах рукописи



ЗИППА Елена Владимировна

ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ (КИТАЙ)

25.00.07 – Гидрогеология

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и в Томском филиале ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РФ

Шварцев Степан Львович

доктор геолого-минералогических наук, доцент
Гусева Наталья Владимировна

Официальные оппоненты: **Бычков Андрей Юрьевич** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор кафедры геохимии Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва.

Лаврушин Василий Юрьевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории теплопереноса отдела тектоники, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Геологического института Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится «22» мая 2020 г. в 14 часов 00 мин на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.25 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « » марта 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор геолого-минералогических наук



Строкова Людмила Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

1. Проанализировать условия и выявить закономерности распространения термальных вод в пределах исследуемого региона.
2. Выявить особенности химического состава и форм нахождения серы и провести типизацию рассматриваемых термальных вод.
3. Изучить состав стабильных изотопов воды (δD , $\delta^{18}O$), углерода ($\delta^{13}C$) и серы ($\delta^{34}S$) для выявления генезиса и основных процессов формирования термальных вод.
4. Установить характер термодинамического равновесия терм с основными минералами и оценить изменение площадей активных поверхностей растворяемых минералов в процессе взаимодействия в системе вода-порода.
5. Оценить глубину и температуру циркуляции термальных вод и разработать концептуальную модель их формирования.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты экспедиционных исследований, проведённых на территории провинции Цзянси в 2015 и 2017 гг. Всего опробовано 18 термальных родников для изучения общего химического,

изотопного состава и для определения различных форм серы. Кроме этого, в работе использованы материалы предыдущих исследований, полученные сотрудниками Восточного китайского технологического университета по газовому и химическому составу 11 термальных родников исследуемого региона.

Непосредственно на месте отбора проб были определены pH и температура. Аналитические исследования химического состава воды проводились в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НИ ТПУ (г. Томск) и Центре химического анализа и физических испытаний Восточного китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай) методами ионообменной хроматографии, титриметрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомной абсорбции. Анализ изотопного состава воды (δD , $\delta^{18}O$) осуществлялся в Центре химического анализа и физических испытаний Восточного китайского технологического университета. Содержание различных форм серы проанализировано в лаборатории ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Анализ изотопного состава растворённых сульфидных ($\delta^{34}S(S^{2-})$) и сульфатных форм ($\delta^{34}S(SO_4^{2-})$), и углерода ($\delta^{13}C(HCO_3^-)$) осуществлялся методом изотопной масс-спектрометрии в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

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

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

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

Сорбонна (г. Париж, Франция) под руководством профессора Пьерпаоло Зуддаса при финансовой поддержке Стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2018/2019 учебном году.

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

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

Достоверность полученных результатов обеспечена применением подхода, основанного на новейших теоретических положениях, использованием современного высокоточного оборудования в аккредитованных лабораториях при анализе химического и изотопного состава термальных вод, апробацией основных научных результатов на различных международных конференциях и публикацией в рецензируемых российских и зарубежных журналах. Часть диссертационного исследования выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-55-53122 ГФЕН_а «Геохимия азотных термальных вод Забайкалья (Россия) и провинции Цзянси (юго-восточный Китай)», РФФИ 18-55-80015 БРИКС_т «Экологическая геохимия и очистка от органического загрязнения на примере водных систем районов Китая, Индии и России», ГЗ «Наука» Проект FSWW-0022-2020 и РНФ 17-17-01158 «Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы солёные воды и рассолы-основные и ультраосновные породы (на примере регионов Сибирской платформы)».

Апробация результатов. Основные положения и результаты научного исследования были представлены на: Всероссийской конференции, посвящённой 85-летию кафедры ГИГЭ

ТПУ в 2015 г., Международном научном симпозиуме студентов и молодых учёных им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» в 2015, 2016 и 2017 гг. (г. Томск), Международном симпозиуме по взаимодействию воды с горными породами в 2016 г. (WRI-15, г. Эвора, Португалия) и в 2019 г. (WRI-16, г. Томск, Россия), на научном семинаре в Восточном китайском технологическом университете в 2017 г. (г. Наньчан, Китай), на Всероссийском совещании по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием в 2018 г. (г. Новосибирск), Всероссийской конференции с участием иностранных учёных «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» в 2018 г. (г. Чита) и на других научных мероприятиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего из 212 наименований. Работа изложена на 126 страницах, включая 38 рисунков и 22 таблицы. В *первой главе* «Состояние изученности и постановка научной проблемы» приведены общие представления о термальных водах и формировании их состава, обзор результатов современных исследований терм различных регионов. Во *второй главе* «Фактический материал и методы исследований» представлен фактический материал, на базе которого осуществляется исследование, подробно описаны методы, применяемые на полевом, лабораторном и камеральном этапах исследования. В *третьей главе* «Природные условия распространения термальных вод провинции Цзянси» рассмотрены физико-географические, геологические и гидрогеологические условия распространения термальных вод рассматриваемого региона. В *четвертой главе* «Геохимические особенности термальных вод провинции Цзянси» проведено разделение термальных вод на две группы, описаны принципы их типизации, детально рассмотрен химический состав, включая распространённость серы в различных формах, описан изотопный состав рассматриваемых вод (H, O, C, S) и выявлены основные геохимические особенности терм разных групп. *На материалах третьей и четвертой глав обосновывается первое защищаемое положение.* В *пятой главе* «Взаимодействие в системе «термальные воды – горные породы» проведены расчёты степени насыщенности терм к минералам водовмещающих пород и выявлены разные стадии развития системы вода-порода для разных групп термальных вод. Кроме этого, проведена оценка изменения площадей активных поверхностей минералов при взаимодействии терм с горными породами и поступлении CO₂ в систему и подробно описана методика проведения этих расчётов. *На материалах пятой главы сформулировано второе защищаемое положение.* В *шестой главе* «Формирование состава термальных вод провинции Цзянси» приведены расчёты глубин и температур циркуляции терм, оценена степень их смешения с более холодными грунтовыми водами, объяснены механизмы формирования термальных вод разных групп, описаны процессы, способствующие распространению серы в той или иной форме и приведена концептуальная модель формирования. *На материалах четвертой и шестой главы сформулировано третье защищаемое положение.*

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

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему первому научному руководителю д.г.-м.н, профессору Степану Львовичу Шварцеву за

вовлечение в науку, безграничную поддержку и научное вдохновение, бесценный опыт, высокую требовательность и неиссякаемую энергию. За своевременную и разностороннюю поддержку, ценные научные советы автор благодарит своего настоящего научного руководителя, д.г.-м.н., зав. каф. – рук. отделения геологии ИШПР НИ ТПУ Наталью Владимировну Гусеву. Автор выражает благодарность зав. лаб. геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН, д.г.-м.н. Светлане Владимировне Борзенко за научные дискуссии, постоянную поддержку и тёплое отношение.

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

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

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

Первое защищаемое положение. *На территории провинции Цзянси формируются азотные термы и термальные воды с повышенным CO_2 , выходы которых приурочены к глубинным разломам и локализуются преимущественно в пределах распространения гранитных пород. Азотные термы щелочные, умеренно пресные, HCO_3-Na типа, характеризуются высокими концентрациями Si , F^- и преобладанием соединений S^{2-} среди восстановленных форм серы. Термальные воды с повышенным CO_2 собственно пресные и солоноватые, разнообразных химических типов от HCO_3-Na до SO_4-Na , характеризуются более кислыми условиями среды, наличием свободной угольной кислоты, высоким парциальным давлением CO_2 и преобладанием S^0 среди восстановленных форм серы.*

Провинция Цзянси расположена в юго-восточной части Китая. Климат провинции Цзянси является влажным субтропическим с достаточно большим количеством осадков (1200-1900 мм/год). Среднегодовая температура составляет 18,8 °С. Рельеф провинции представлен преимущественно горной и холмистой местностью. Максимальные абсолютные отметки в основном составляют менее 1000 м над уровнем моря и редко достигают 2200 м, минимальные – 30-50 м над уровнем моря (Jiangxi statistical yearbook..., 2017).

В геологическом отношении территория провинции Цзянси расположена в пределах двух основных тектонических структур (рис. 1). Северная часть провинции принадлежит юго-

восточной окраине Янцзынской параплатформы, центральная и южная части - Южной китайской складчатой системе. Геологическая активизация территории Цзянси привела к образованию многоуровневых сложных структур, разбитых многочисленными разломами, которые определяют расположение родников термальных вод и геотермальный режим в регионе (Geological memories..., 1984). В пределах территории провинции выявлены различные по химическому и газовому составу термальные родники, которые активно используются населением как в качестве источника энергии, так и в бальнеологических целях. Среди рассматриваемых терм по pH, газовому составу и P_{CO_2} выделяются две группы: 1) азотные термальные воды; 2) термальные воды с повышенным CO_2 (табл. 1).

Табл. 1. Критерии типизации термальных вод провинции Цзянси

Параметр	Название группы	
	Азотные термальные воды	Термальные воды с повышенным CO_2
Кислотно-щелочные свойства	pH > 8	pH < 8
Парциальное давление CO_2	< $CO_{2(атм.)}$	> $CO_{2(атм.)}$
Преобладающий газ	N_2	CO_2

Азотные термальные воды в основном сосредоточены вдоль западной границы провинции Цзянси (рис. 1) и чаще приурочены к разломам северо-западного простирания, развитым в пределах Янцзынской параплатформы. Кроме этого, проявления терм рассматриваемой группы выявлены также в пределах Южно-китайской складчатой системы. Термы с повышенным CO_2 преимущественно сосредоточены в юго-восточной части провинции, которая характеризуется повышенной сейсмической активностью (Zhou, 1996; Sun et al., 2007; Chen, 2008), а также в центральной и западной частях провинции в непосредственной близости от выходов азотных терм (рис. 1, родники 17-4, 17-5, 15-6). Расстояние между родниками терм разных групп составляет порядка 5-50 км (рис. 1).

В геологическом отношении выходы азотных терм приурочены преимущественно к гранитам юрского возраста, в меньшей степени к миаролитам позднего протерозоя и палеозойским гранитоидам. Термальные воды с повышенным CO_2 разгружаются также в основном в

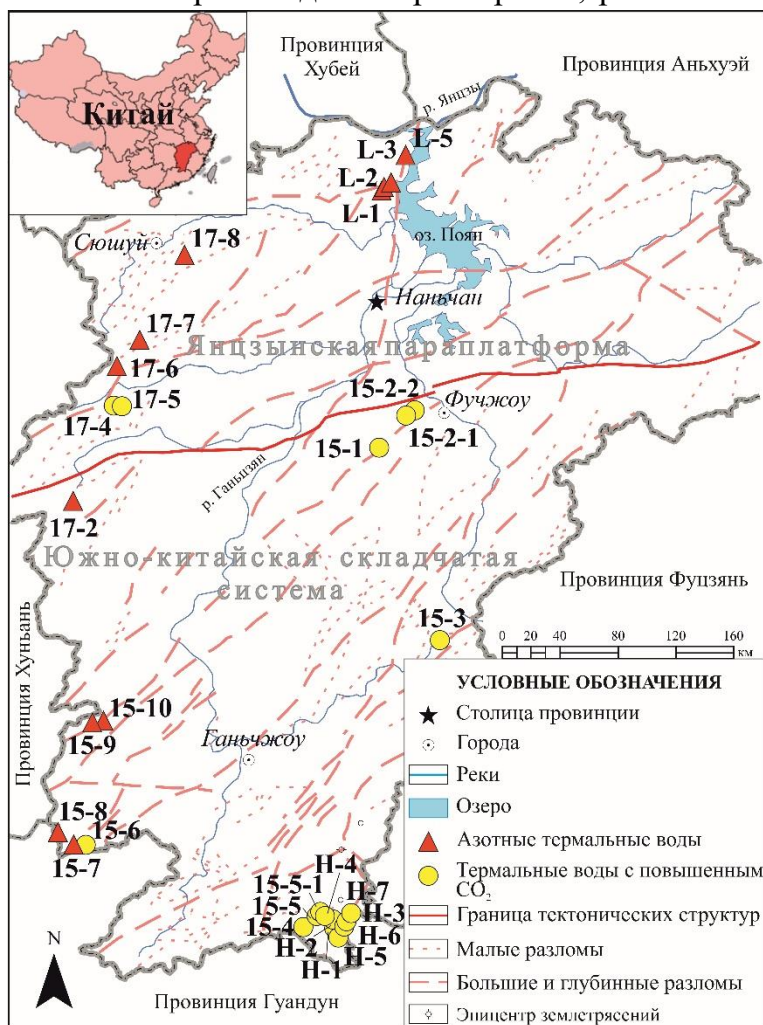


Рис. 1. Карта-схема расположения родников термальных вод в провинции Цзянси.

пределах гранитов преимущественно юрского и кембрий-ордовикского возраста, а также поздне-протерозойских миаролитов. В меньшей степени выходы терм с повышенным CO₂ приурочены к отложениям верхне-мелового, верхне-юрского, средне-кембрийского и поздне-протерозойского периодов, сложенным песчаниками, конгломератами, алевритами и аргиллитами, известняком и доломитовым известняком.

Температура азотных термальных вод провинции Цзянси изменяется от 27 до 83 °С. Термы характеризуются низкой величиной общей минерализации, значения которой не превышают 0,5 г/л (табл. 2). Величина рН изменяется от 8,50 до 9,25, Eh от -370 до -248 мВ. Низкая минерализация при высоких значениях рН является весьма нетипичным явлением для большинства природных вод (Шварцев, 1998), но характерным для азотных терм различных регионов (Чудаев, 2003; Лаврушин, 2012; Плюснин и др., 2013; Arnannsson, 2016 и другие).

Табл. 2. Химический состав термальных вод провинции Цзянси

Значение	T	рН	Eh	M ¹	CO ₂	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SiO ₂	F ⁻	P _{CO₂}
	°С															
<i>Азотные термальные воды (n=12)</i>																
Минимум	27	8,50	-370	259	-	3,6	53	11	1,5	55	1,7	0,01	0,9	32	2,8	0,03
Максимум	83	9,25	-248	421	-	30,5	186	104	6,7	110	8,1	0,69	5,1	134	15,6	0,30
Среднее	59	8,78	-296	351	-	13,6	123	32	4,9	81	4,2	0,12	2,6	81	11,6	0,12
<i>Термальные воды с повышенным CO₂ (n=17)</i>																
Минимум	25	6,30	254	287	8	-	98	6	2,0	2	9,9	0,05	0,6	16	0,1	0,7
Максимум	73	7,77	302	3869	1263	-	2253	765	81,2	970	138,5	15,50	102,2	151	14,3	1460,3
Среднее	47	7,01	280	1313	242	-	658	168	22,0	276	66,8	5,66	30,2	80	5,0	226,8

¹ M – величина общей минерализации; n – количество опробованных родников; «-» - нет данных.

Среди анионов преобладает HCO₃⁻ (58-186 мг/л), в меньшем количестве содержится SO₄²⁻ (11-104 мг/л) и Cl⁻ (1,5-6,7 мг/л). Среди катионов доминирует Na⁺ (55-110 мг/л), содержания Ca²⁺, K⁺ и Mg²⁺ не превышают 8,1 мг/л, 5,1 мг/л и 0,7 мг/л соответственно. Характерной особенностью химического состава азотных терм являются высокие концентрации SiO₂ (32-134 мг/л) и F⁻ (2,8 до 15,6 мг/л). По химическому составу рассматриваемая группа терм, в соответствии с классификацией С.А. Щукарева, относится к HCO₃-Na типу, либо HCO₃-SO₄-Na, лишь в единичном случае SO₄-HCO₃-Na.

В газовом составе рассматриваемой группы термальных вод преобладает азот, количество которого варьирует от 95,78 до 99,16 об. % (табл. 3). Парциальное давление CO₂ не превышает P_{CO₂} в атмосфере и изменяется от 0,03·10⁻³ до 0,3·10⁻³ атм. (табл. 1). Согласно данным (Sun et al., 2014), отношения ⁴He/²⁰Ne (234-674), ³He/⁴He (от 0,79·10⁻⁷ до 1,76·10⁻⁷) и He-Ar-N₂ свидетельствуют об атмосферном генезисе газов, в том числе N₂.

Группа термальных вод с повышенным CO₂ по химическому составу существенно отличается от азотных. Рассматриваемые воды являются более кислыми, более минерализованными и характеризуется наличием свободной углекислоты. Температура терм с повышенным CO₂ составляет 25-73 °С. Значения величины общей минерализации варьируют в диапазоне 0,3-3,9 г/л. Рассматриваемые воды являются слабокислыми и слабощелочными (рН 6,30-7,77) и характеризуются окислительной обстановкой (Eh 254-302 мВ) (табл. 2). Среди анионов преобладающим является HCO₃⁻ (98-2253 мг/л), в некоторых случаях доминирует

SO₄²⁻ (6-765 мг/л), в меньших количествах содержится Cl⁻ (2-81 мг/л). Среди катионов в основном преобладает Na⁺ (2-970 мг/л), однако встречаются родники с более высокими концентрациями Ca²⁺ (10-139 мг/л). Концентрации Mg²⁺ и K⁺ соответственно составляют 0,05-15,5 мг/л и 0,6-85 мг/л. В достаточно высоких концентрациях содержится SiO₂ (16-151 мг/л). Концентрации F⁻ значительно ниже, чем в азотных термах (0,1-9,6 мг/л). По химическому составу термальные воды с повышенным CO₂ относятся в основном к HCO₃-Na типу, однако также встречаются HCO₃-Ca, HCO₃-Na-Ca, HCO₃-SO₄-Na, HCO₃-SO₄-Na-Ca, HCO₃-SO₄-Ca и SO₄-Na типы.

Табл. 3. Газовый состав термальных вод провинции Цзянси, об. % (Zhou and Zhang, 2001; Sun et al., 2007; Sun et al., 2014; Shvartsev et al., 2018)

№	17-2	17-8	15-7	15-9	L-5	L-2	L-3	L-1	17-7	15-10	17-6	15-8	H-1	H-2	H-5	H-6
N ₂	99,16	98,83	97,81	97,30	96,79	97,64	96,13	95,78	98,91	97,67	97,56	97,14	-	-	2,01	1,91
CO ₂	0,02	0,04	0,07	0,32	0,28	0,09	3,21	3,67	0,12	0,01	0,49	0,43	99,84	97,96	96,47	97,92
He	0,12	-	0,84	0,29	-	-	0,61	-	-	0,26	-	0,25	0,005	0,002	0,023	0,014
Ar	0,32	-	1,17	1,53	-	-	1,18	-	-	1,26	-	1,73	0,115	0,117	0,211	0,095

«-» - нет данных.

Углекислый газ является доминирующим в газовом составе (96,47-99,84 об. %) (табл. 3). По данным (Sun et al., 2014), изотопное отношение $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в родниках юго-восточной части провинции, отмеченной повышенной сейсмической активностью, изменяется от -5,50 до -3,49 ‰ что свидетельствует о мантийном и магматическом генезисе CO₂ (Галимов, 1968). Значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в некоторых родниках восточной и центральной частей провинции варьирует от -23,7 до -12,6 ‰, что свидетельствует о биохимическом происхождении поступающего в систему CO₂ (Chen, 2008). Парциальное давление CO₂ значительно превышает P_{CO₂} в атмосфере и составляет 0,74·10⁻³ до 1460,28·10⁻³ атм.

Наряду с вышеперечисленными характеристиками, рассматриваемые группы термальных вод отличаются и по распространённости серы в различных формах. Среди всех присутствующих форм и в азотных, и в термальных водах с повышенным CO₂ доминирующей является сульфатная сера (SO₄²⁻). По сравнению с азотными, в термах с повышенным CO₂ сульфатная сера содержится в больших количествах, восстановленные формы – в меньших (табл. 2, табл. 4). В азотных термах среднее содержание восстановленных форм (S²⁻+S⁰+S^{0;4+}) составляет 4431 мкг/л, среди которых доминирующей является S²⁻, составляющая 93,2 % (среднее 4131 мкг/л) от суммарного содержания (S²⁻+S⁰+S^{0;4+}). При этом под сульфидной формой (S²⁻) подразумеваем сумму кислоторастворимой серы: HS⁻, S²⁻ и растворенный H₂S. В меньшем количестве содержится элементная сера (S⁰) (4,5 %) и тиосульфаты (S^{0;4+}) (2,3 %).

Табл. 4. Содержания восстановленных форм серы в термальных водах провинции Цзянси, мкг/л

Родник	S ²⁻	S ⁰	S ^{0;4+}	Родник	S ²⁻	S ⁰	S ^{0;4+}
Азотные термальные воды (n=8)				Термальные воды с повышенным CO ₂ (n=8)			
Мин.	10,3	25	10,5	Мин.	8,5	9	10,5
Макс.	25972	440	241	Макс.	360	885	234
Сред.	4131	199	101	Сред.	123	219	90

n – количество опробованных родников.

В термальных водах с повышенным CO_2 концентрации восстановленных форм серы в среднем составляют 432 мкг/л. Преобладающей формой среди восстановленной серы является S^0 (51 %), в меньшей степени содержится S^{2-} (28,5 %) и $\text{S}^{0;4+}$ (21 %).

Второе защищаемое положение. Термальные воды провинции Цзянси находятся на разных стадиях эволюционного развития системы вода-порода. Термы с повышенным CO_2 равновесны с глинистыми минералами, кальцитом и достигают стадии насыщения к флюориту, характеризующейся интенсивным растворением горных пород и большей площадью контакта терм с минералами. Азотные термальные воды характеризуются более разнообразным набором равновесных минералов (глинистые минералы, кальцит, флюорит, ломонтит и др.) и достигают стадии насыщения к альбиту, характеризующейся меньшими интенсивностью растворения горных пород и площадями контакта терм с минералами.

Результаты термодинамических расчётов показали, что, несмотря на разный состав и значения величины рН, подавляющая часть термальных вод равновесна с кальцитом (рис. 2 а). Индекс насыщения (SI) к кальциту термальных вод с повышенным CO_2 изменяется от -2,94 до 0,99. Для азотных термальных вод SI к кальциту составляет от 0,1 до 0,85. Равновесие с кальцитом характерно для большинства терм при более высоких температурах, поскольку растворимость карбонатов с ростом температуры уменьшается, следовательно, степень равновесия термальных вод с ними увеличивается по мере нагревания и, соответственно, по мере проникновения на глубину (Shvartsev et al., 2018).

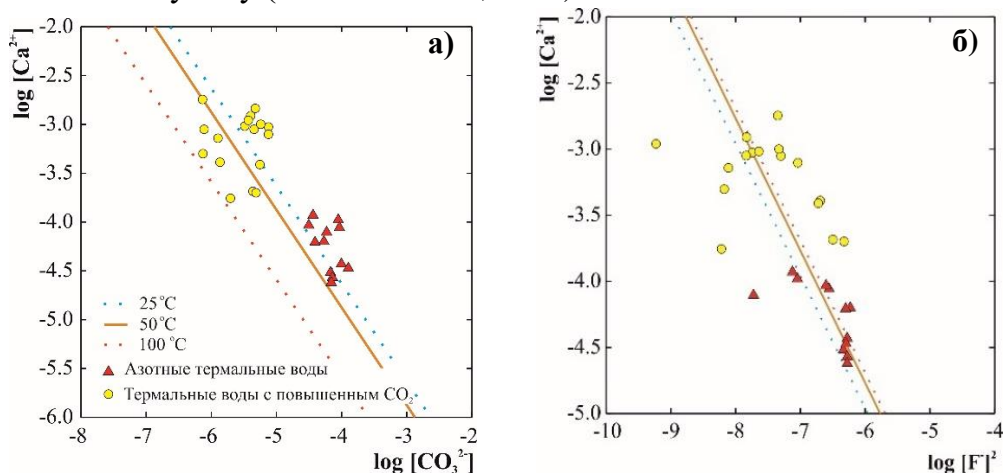


Рис. 2. Равновесие термальных вод провинции Цзянси с кальцитом (а), и флюоритом (в) при 25, 50 и 100 °С

Термы также насыщены к флюориту (рис. 2 б). Индексы насыщения термальных вод с повышенным CO_2 составляют от -2,62 до 0,86, для азотных терм – от -1,03 до 0,41. В отличие от карбонатов, растворимость флюорита с ростом температуры увеличивается, поэтому большинство родников равновесны с флюоритом при более низких температурах (рис. 2 б).

В отличие от карбонатных и фторидных минералов, характер равновесия термальных вод разных групп с алюмосиликатами отличается. Термы с повышенным CO_2 равновесны преимущественно с глинистыми минералами (каолинитом, монтмориллонитом), в единичных случаях воды рассматриваемой группы достигают равновесия с альбитом и ломонтитом (рис. 3). Азотные термальные воды, наряду с глинистыми минералами, равновесны с ломонтитом, альбитом, тальком, мусковитом и микроклином (рис. 3).

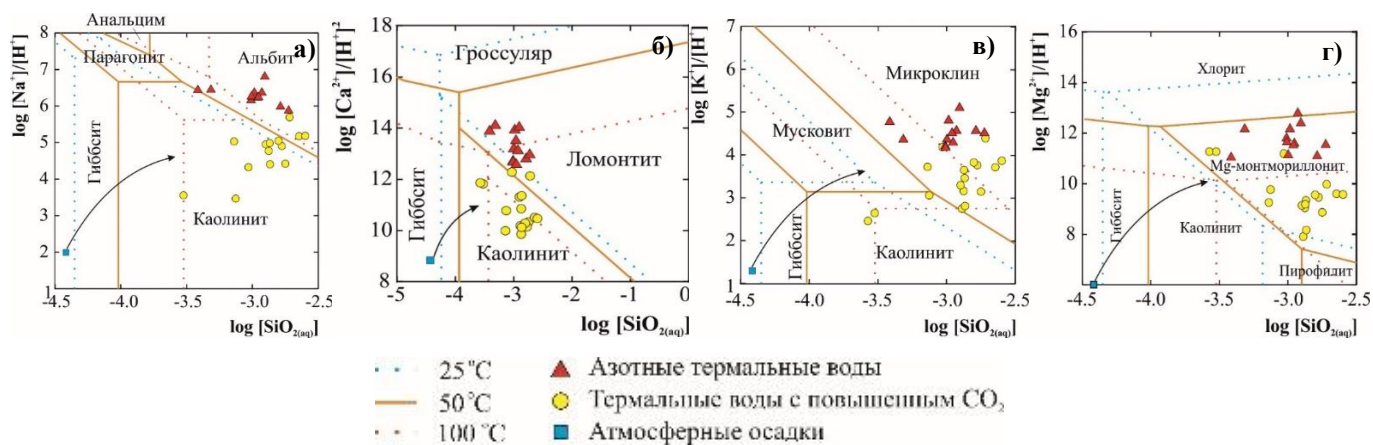


Рис. 3. Равновесие термальных вод провинции Цзянси с алюмосиликатными минералами в системе (а) $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$; (б) $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$; (в) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$; (г) $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ при 25, 50 и 100 °С

Согласно предложенной последовательности вторичного минералообразования в ходе эволюции системы вода-порода (Шварцев, 1998), азотные термальные воды достигли более поздней стадии развития, чем термы с повышенным CO_2 , поскольку первые находятся на стадии образования альбита, а вторые остановились на стадии образования кальцита и флюорита, в единичных случаях цеолитов.

Постоянное или порционное поступление CO_2 в систему вода-порода влияет на процессы растворения-осаждения, обогащение раствора химическими элементами, изменяет кислотно-щелочные свойства и в целом геохимическую обстановку. Такое влияние CO_2 может быть оценено с помощью определения изменения отношений площадей активных поверхностей основных породообразующих минералов (S) в системе вода-порода. Согласно методике (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislawski and Zuddas, 2010), отношения площадей активных поверхностей основных породообразующих минералов могут быть рассчитаны с использованием данных о химическом составе термальных вод.

Оценить изменения S в системе вода-порода- CO_2 можно с помощью расчёта скорости растворения минералов R_i , равной количеству вещества, поступающего в раствор в единицу времени (1) (Suarez and Wood, 1996; Marini et al., 2000; Scislawski and Zuddas, 2010):

$$R_{\varphi_{i,j}} = S_i \cdot \overline{R}_i \left(\frac{dt}{d\varphi} \right) \quad (1)$$

где $R_{\varphi_{i,j}}$ скорость растворения минерала в реальных условиях; S_i площадь активной поверхности i -го минерала; \overline{R}_i скорость растворения минерала в лабораторных условиях. При этом скорость растворения минерала в реальных условиях представляет собой частную производную молярной концентрации каждого катиона как функция процесса пертурбации (φ). Под процессом пертурбации понимается изменение химического состава терм под влиянием CO_2 . Величина пертурбации для каждого родника представляет собой сумму основных катионов, делённую на максимальное значение этой суммы по выборке. Поскольку основными породообразующими минералами являются К-полевой шпат, биотит, альбит и другие плагиоклазы, то за источники K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , были приняты эти минералы соответственно, а для расчёта площадей активных поверхностей использованы реакции их растворения. Для Ca^{2+} , использовали реакцию растворения анортита, так как он является одним из наиболее распространённых Са-содержащих минералов в гранитах. Изменение состояния системы

термальные воды-горные породы при поступлении CO_2 может быть представлено от 0 до 1, где нулевое значение характеризует наименее изменённое состояние системы вода-порода под влиянием поступившего CO_2 , а 1 –наиболее изменённое состояние системы.

Функция $(dt/d\phi)$ и, следовательно, изменение ϕ как функция времени не могут быть определены ввиду трудностей в количественном определении реального масштаба времени (Prigogine, 1955). Если рассматривать эволюцию системы вода-порода как необратимый процесс (Шварцев, 2015), то отношение производных $dt/d\phi$ является строго возрастающей функцией. Принимая во внимание, что R и S не могут быть получены в абсолютных значениях, площадь активной поверхности растворённых минералов можно определить количественно как соотношение между различными минералами, участвующими во взаимодействии вода-порода, а именно как соотношение между одним из породообразующих минералов и наиболее распространённым в породе (M).

Результаты расчёта площадей активных поверхностей рассматриваемых минералов показали, что по мере поступления CO_2 в систему вода-порода отношения площадей активных поверхностей минералов в основном не изменяются под влиянием CO_2 (рис. 4). Значительные вариации величины M обнаружены при очень малой пертурбации, т.е. при ϕ меньше 0,25. Отношение площадей активных поверхностей минералов Альбит / КППШ (рис. 4 а) под влиянием CO_2 изменяется в пределах 1 математического порядка, от 1,39 до 67,79. Отношение площадей активных поверхностей минералов Анортит / КППШ – в пределах 3 математических порядков от $7,63 \cdot 10^{-6}$ до $1,55 \cdot 10^{-3}$ (рис. 4 б). Значения отношений площадей активных поверхностей минералов Биотит / КППШ изменяются в пределах 4 математических порядков (рис. 4 в) от $2,95 \cdot 10^{-3}$ до $3,81 \cdot 10^1$.

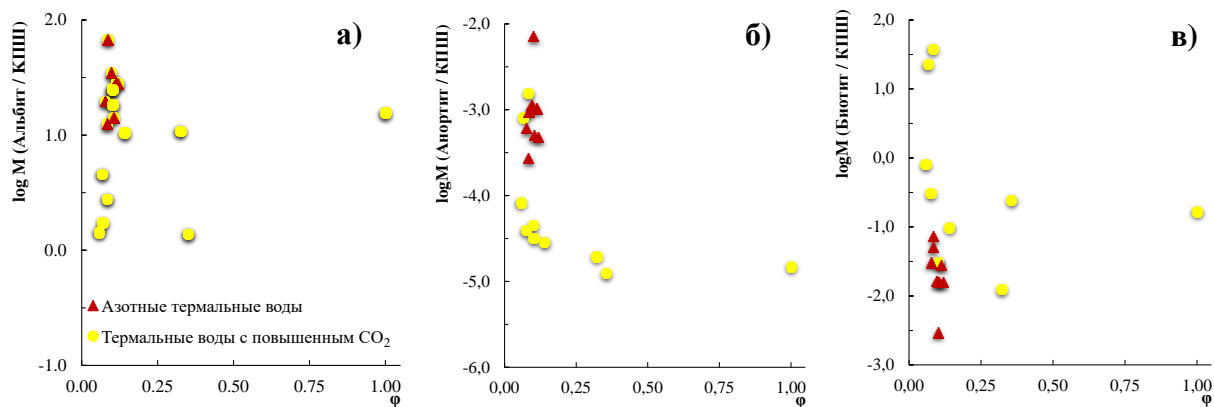


Рис. 4. Изменение площадей активных поверхностей минералов в процессе пертурбации

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

Кроме этого, воды с более высокими значениями величины рН контактируют с наименьшей по площади поверхностью основных породообразующих минералов, в то время как площадь контакта более кислых термальных вод с растворяемыми минералами больше (рис. 5 а). При этом интенсивность растворения основных породообразующих минералов

уменьшается по мере роста значений величины рН вод (рис. 5 б). Вероятно, это свидетельствует о том, что азотные термы, для которых характерны высокие значения рН и более поздний этап развития системы вода-порода, в ходе взаимодействия с горными породами образуют больше вторичных минералов, которые в свою очередь, перекрывают растворимые минералы и уменьшают площадь контакта терм с ними. В более кислых термах, находящихся на ранних стадиях развития системы вода-порода, т.е. термальных водах с повышенным CO_2 , формируется меньше вторичных фаз, которые в меньшей степени перекрывают основные породообразующие минералы, а соответственно процесс растворения горных пород под действием CO_2 только усиливается, что обеспечивает постоянное поступление химических элементов в термы и рост их солёности.

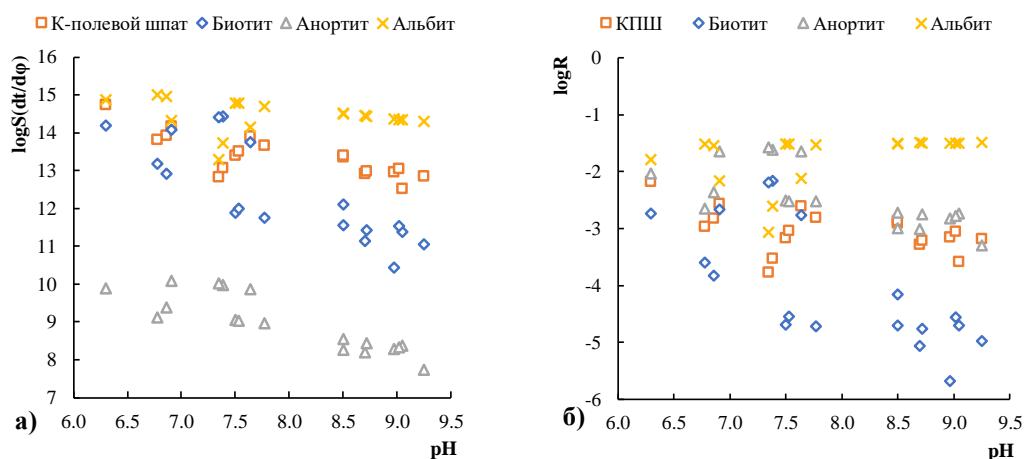


Рис. 5. Вариации площадей активных поверхностей минералов (а) и интенсивности их растворения (б) при контакте с термальными водами различной кислотности

Третье защищаемое положение. Термальные воды провинции Цзянси имеют инфильтрационное происхождение. Атмосферные осадки по разломам проникают в недра Земли до глубины 3-6 км, где нагреваются до температуры 108-166 °С и непрерывно взаимодействуют с горными породами. При движении от области питания к области разгрузки в термальных водах с повышенным CO_2 происходит интенсивное обогащение вод химическими элементами при углекислотном выщелачивании и окисление сульфидов, а в азотных термах – активное удаление химических элементов из раствора в результате вторичного минералообразования и интенсивное протекание процесса сульфатредукции.

Термальные воды исследуемого региона являются метеорными, о чем свидетельствуют результаты анализа изотопного состава воды. Значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ в термах с повышенным CO_2 варьируют соответственно в пределах от -61,0 до -47 ‰ и от -6,9 до -6,0 ‰, в азотных термах – δD и $\delta^{18}\text{O}$ от -66,6 до -53,0 ‰ и -8,9 до -6,5 ‰. При этом некоторый сдвиг от линии атмосферных осадков в сторону утяжеления по кислороду (рис. 6), свидетельствует о длительном взаимодействии с алюмосиликатными минералами горных пород эндогенного генезиса, которые изначально отличаются высокими значениями ^{18}O (Галимов, 1968). В термальных водах с повышенным CO_2 изотопный состав кислорода является более тяжёлым. При растворении водой алюмосиликатов и образовании глин, последние обогащаются ^{18}O и обедняются дейтерием в результате изотопного обмена между водой и минералами. Но при наличии CO_2 в системе вода восполняет потери ^{18}O за счёт изотопного обмена с CO_2 . В случае

азотных терм, восполняющий потери ^{18}O источник отсутствует, поэтому изотопный состав азотных терм является более лёгким, чем терм с повышенным CO_2 (Шварцев и др., 2017).

Область питания **термальных вод с повышенным CO_2** , абсолютные отметки которой рассчитаны на основе изотопных соотношений δD и $\delta^{18}\text{O}$, находится на высоте от 369 до 763 м над уровнем моря (рис. 7), где атмосферные осадки проникают в недра по разрывным нарушениям, принося с собой определённый набор химических элементов и газовой фазы. Согласно полученным с помощью геотермометров данным, атмосферные осадки проникают на глубину 2,9-5,7 км нагреваются до температур 94-166 °С (рис. 7). По мере движения вод от области питания к области разгрузки воды непрерывно взаимодействуют преимущественно с алюмосиликатными горными породами. Взаимодействие вода-порода протекает согласно реакции гидролиза (Келлер, 1963), продуктами которой является катион, новый вторичный минерал и гидроксильная группа (OH^-).

На начальных этапах взаимодействия рассматриваемых вод с горными породами, в соответствии с законами термодинамики, образуется каолинит, равновесие с которым приводит к изменению соотношения Si и Al в растворе, а именно к связыванию практически всего Al , поступающего в раствор, и части Si , необходимой для построения кристаллической решётки минерала. Поскольку взаимодействие воды с вмещающими породами не прекращается, то кремний и основные катионы продолжают концентрироваться в растворе, наряду с другими химическими элементами и гидроксильной группой OH^- , что приводит к установлению равновесия вод с гидрослюдами, монтмориллонитами и кальцитом.

Установление равновесия терм с глинистыми минералами и кальцитом является геохимическим барьером, замедляющим концентрирование в растворе химических элементов, в частности Ca^{2+} . После достижения равновесия с кальцитом воды приходят в равновесие с флюоритом за счет увеличения концентраций F^- , поступающего при растворении первичных минералов. Взаимодействуя с горными породами, термы постоянно растворяют первичные минералы, что сопровождается повышением значений величины pH раствора и, при достижении благоприятных условий, образованием вторичных минералов.

Поступление по разломам CO_2 мантийного происхождения в систему оказывает значительное влияние на характер взаимодействия терм с горными породами, сопровождающееся нейтрализацией OH^- , образованной в результате гидролиза алюмосиликатных минералов, и увеличением интенсивности растворения минералов. Вследствие этого, рассматриваемые воды становятся агрессивными по отношению к горным породам, что, в свою очередь, сопровождается накоплением большего количества химических элементов в растворе и, соответственно, ростом минерализации терм. Более кислая среда является неблагоприятной для формирования разнообразного набора вторичных минералов, поэтому для термальных вод с повышенным CO_2 характерны наибольшие площади активной

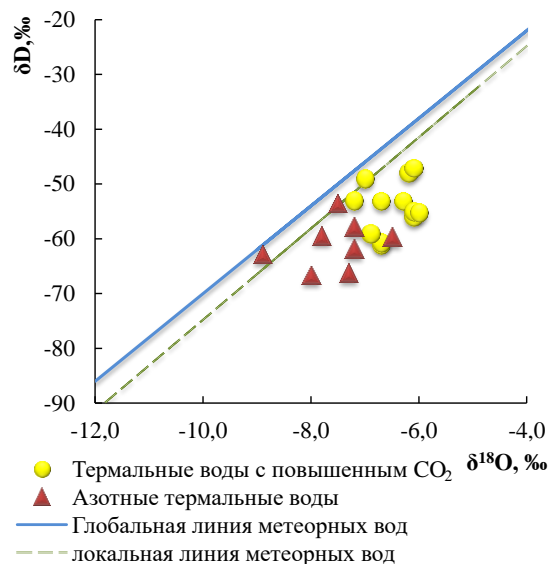
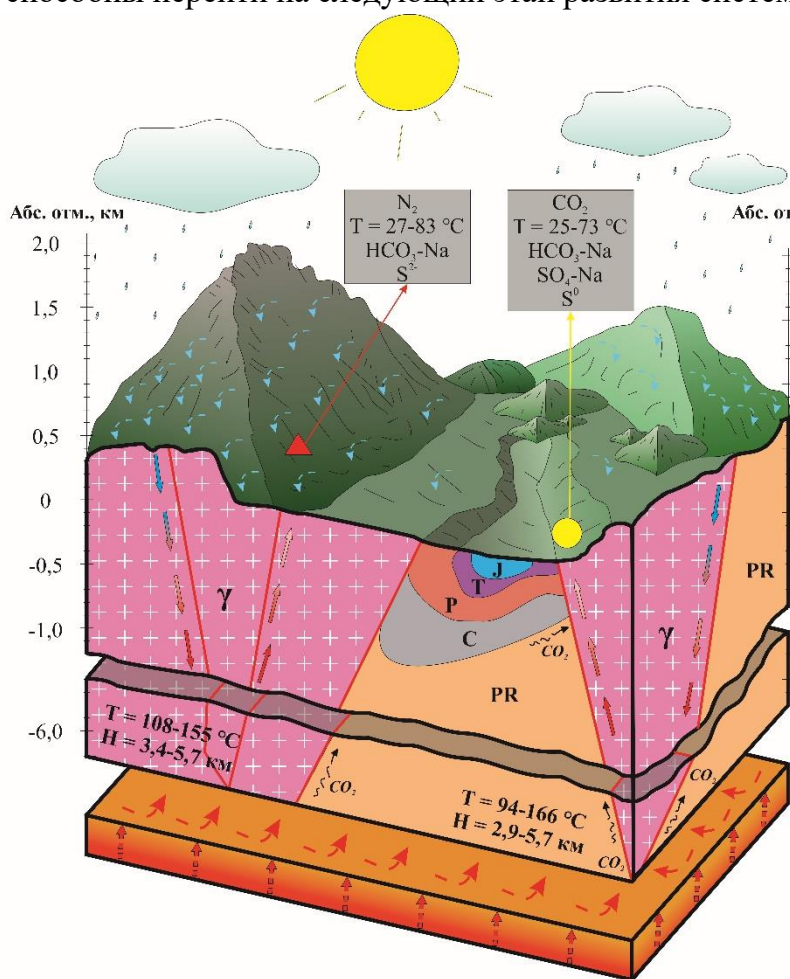


Рис. 6. Распределение изотопов Н и О в термальных водах провинции Цзянси

поверхности или площади контакта терм с первичными минералами. Подавляющее большинство терм с повышенным CO₂ останавливаются на стадии равновесия с флюоритом и не способны перейти на следующий этап развития системы вода-порода.



- 1 – азотные термальные воды; 2 – термальные воды с повышенным CO₂;
- 3 – проникновение атмосферных осадков в горные породы;
- 4 – тепловой поток;
- 5 – движение термальных вод;
- 6 – глубинные разломы;
- 7 – поступление CO₂;
- 8 – граниты юрского возраста;
- 9 – юрские отложения (песчаный сланец, конгломерат, песчаник);
- 10 – триасовые отложения (сланцы, алевролит, угольные пласты, конгломераты);
- 11 – пермские отложения (угольные сланцы, известняк, аргиллиты);
- 12 – каменноугольные отложения (известняк, песчаный сланец, конгломерат);
- 13 – протерозойские отложения (алевролит, известняк, песчаник, конгломерат, сланец).

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ▲ 1 ● 2 ↕ 3 ↗ 4 ↘ 5 ↙ 6 ↘ 7 γ 8 J 9 T 10 P 11 C 12 PR 13

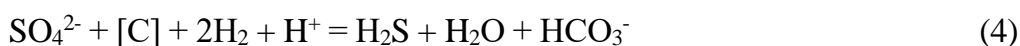
Рис. 7. Концептуальная модель формирования термальных вод провинции Цзянси

Наряду с процессами растворения-осаждения, на формирование состава рассматриваемых терм также оказывают влияние окислительно-восстановительные процессы. При движении вод от области питания на глубину и их взаимодействии с горными породами происходит окисление сульфидов, например, пирита, кислородом, поступающим в систему с атмосферными осадками. В результате химического окисления сульфидов в воде образуется SO₄²⁻. По мере движения на глубину большая часть кислорода расходуется на окисление, поэтому его содержание значительно уменьшается. Процесс окисления сульфидов продолжается и в анаэробных условиях за счёт переменновалентных элементов. Также при нагревании вод окисление сульфидов происходит горячей водой или её парами по реакции (2) (Гриненко, Гриненко, 1974), с дальнейшим диспропорционированием сернистого газа (SO₂), растворённого в воде при температуре 100 °C, и с образованием элементной (S⁰) и сульфатной (SO₄²⁻) серы (3).



Это, в свою очередь, объясняет доминирование сульфатной серы среди всех форм и преобладание элементной серы S^0 среди восстановленных форм в термальных водах с повышенным CO_2 .

Кроме этого, наряду с окислением сульфидов, в рассматриваемых термальных водах протекает и процесс восстановления сульфатной серы в основном при участии термофильных сульфатредуцирующих бактерий (Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981). О биогенном происхождении сульфидной серы свидетельствуют высокие значения коэффициента изотопного фракционирования (1,019-1,028), рассчитанные на основе изотопных отношений $\delta^{34}S$ растворённых сульфидных и сульфатных форм серы (табл. 5). Реакция диспропорционирования сернистого газа (3) не может привести к таким высоким значениям коэффициента изотопного фракционирования при рассматриваемом температурном режиме (Zeikus et al., 1977; Zillig et al., 1981), поэтому образование сульфидной серы протекает в результате бактериальной сульфатредукции по реакции (4).



Источником энергии для термофильных сульфатредуцирующих бактерий в глубоких гидротермальных системах может быть водород, частично формирующийся согласно реакциям 2 и 3. Широкое распространение таких бактерий в термах связано с повышенной растворимостью водорода в условиях высокого гидростатического давления (Merkel et al., 2016). Кроме этого, содержание $C_{орг.}$ в термальных водах с повышенным CO_2 , составляющее 0,3-1,6 мг/л (табл. 5), является достаточным для протекания реакции бактериальной сульфатредукции (5) (Глобальный..., 1983).

Об участии органического вещества в протекании реакции (4) в термальных водах с повышенным CO_2 свидетельствует также более лёгкий изотопный состав углерода гидрокарбонат-иона, $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ которого в некоторых родниках составляет от -17,6 до -13,5 ‰.

Табл. 5. Изотопный состав серы и углерода и содержание $C_{орг.}$ в термальных водах провинции Цзянси

<i>Азотные термальные воды</i>					<i>Термальные воды с повышенным CO_2</i>				
Значение	$\delta^{34}S_{VCDT}$ (SO_4^{2-})	$\delta^{34}S_{VCDT}$ (S^{2-})	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (HCO_3^-)	$C_{орг.}$	Значение	$\delta^{34}S_{VCDT}$ (SO_4^{2-})	$\delta^{34}S_{VCDT}$ (S^{2-})	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (HCO_3^-)	$C_{орг.}$
	‰					мг/л	‰		
Мин.	10,1	-12,2	-25,7	0,3	Мин.	8,7	-10,1	-17,6	0,3
Макс.	17,1	-6,8	-14,4	0,6	Макс.	18,6	-6,9	-0,4	1,6
Сред.	12,6	-9,1	-20,54	0,6	Сред.	12,3	-8,8	-10,9	1,0

Доминирование элементной серы среди восстановленных форм в термальных водах с повышенным CO_2 доказывает, что процессы окисления сульфидной серы являются наиболее значимым, чем процесс бактериальной сульфатредукции. Очевидно, что в рассматриваемых термах в результате поступления CO_2 происходит подавление процесса бактериального восстановления сульфат-ионов.

По мере движения терм с глубины к поверхности, на границе анаэробных и аэробных условий сульфидная сера окисляется также поступающим в систему кислородом, т.е. возникают ещё более благоприятные условия для формирования элементной серы (Xu et al., 2013, Poser A., 2013; Борзенко, 2018). В зоне разгрузки промежуточные формы серы (S^0 , $S^{0;4+}$)

окисляются до образования SO_4^{2-} в условиях увеличения содержания кислорода (Kaasalainen and Stefansson, 2011). Следовательно, концентрации восстановленных форм серы уменьшаются, а содержание окисленной серы в термальных водах с повышенным CO_2 увеличивается.

При движении к поверхности, термы с повышенным CO_2 охлаждаются, в основном, в результате теплообмена с окружающей средой. В некоторых случаях охлаждение терм является результатом смешения с более холодными грунтовыми водами, о чем свидетельствует модель смешения Si-энтальпия (Truesdell and Fournier, 1977; Fournier, 1989; Pasvanoğlu and Çelik, 2018; Wang et al., 2018). Поэтому в местах разгрузки терм на высоте 69-310 м над уровнем моря температура воды значительно ниже, чем на глубине циркуляции, и составляет 25-73 °С (рис. 7).

Формирование состава *азотных термальных вод* происходит несколько иначе. Область питания азотных терм, абсолютные отметки которой рассчитаны также на основе изотопных соотношений δD и $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 6), находится выше, чем термальных вод с повышенным CO_2 , и располагается на высоте 525-1272 м над уровнем моря. Согласно полученным с помощью геотермометров значениям глубинных температур и глубин циркуляции, атмосферные осадки по разломам погружаются на глубину 3,4-5,7 км, нагреваются до 108-155 °С. Принося с собой определённый набор химических элементов и газ, в том числе азот, воды непрерывно взаимодействуют с горными породами по мере движения от области питания к области разгрузки (рис. 7). Взаимодействие азотных термальных вод с горными породами также происходит по механизму гидролиза и сопровождается поступлением катионов в раствор, образованием вторичных минералов и гидроксильной группы OH^- , что в свою очередь приводит к росту pH раствора. На начальных стадиях эволюционного развития системы вода-порода азотные термы достигают равновесия с аналогичным набором минералов, что и термальные воды с повышенным CO_2 : каолинитом, иллитом, монтмориллонитом, кальцитом и флюоритом.

Отсутствие поступления CO_2 приводит к накоплению OH^- в растворе и, соответственно, росту значений величины pH на протяжении всего времени взаимодействия азотных терм с горными породами. Наряду со значениями величины pH, увеличиваются и масштабы вторичного минералообразования. С повышением температуры вода становится насыщенной кальцитом, биотитом и микроклином, которые больше не будут растворяться, а начинают осаждаться в новые минеральные комплексы (Shvartsev et al., 2018). Поэтому система азотные термальные воды-горные породы после достижения равновесия с флюоритом продолжает своё эволюционное развитие и достигает стадии равновесия с альбитом.

Не смотря на постоянное растворение водой эндогенных алюмосиликатов, в процессе эволюции системы азотные термы-горные породы большая часть переходящих в раствор элементов связывается вновь образуемыми минералами: Ca - кальцитом, Са-монтмориллонитом, цеолитами, Mg - глаукофаном, тальком, хлоритом, цеолитами, Na - альбитом, цеолитами, K - иллитом, мусковитом, микроклином и др. Тем самым в системе устанавливается не только химическое, но и динамическое равновесие, обеспечивающее равенство поступающих в раствор и выпадающих из него элементов. Соответственно рост минерализации прекращается, и воды остаются низкоминерализованными (минерализация до 0,5 г/л), но высокощелочными (pH > 8) (Шварцев и др., 2015; Шварцев, 2015; Shvartsev et al., 2018).

Кроме этого, в процессе непрерывного взаимодействия азотных термальных вод с горными породами и постоянного роста рН ввиду отсутствия поступления CO_2 , интенсивность растворения и площади активных поверхностей минералов уменьшаются, возможно, за счёт образованных вторичных фаз, частично перекрывающих первичные минералы. Снижение интенсивности растворения минералов, в свою очередь, также препятствует поступлению химических элементов в раствор, а соответственно и росту минерализации.

По мере движения азотных терм на глубину в системе также протекает процесс окисления сульфидов кислородом, а в более высокотемпературных и анаэробных условиях – по реакциям (2-3). В свою очередь, в щелочной среде при наличии элементарной серы обычно образуются такие промежуточные соединения как полисульфиды, политионаты, сульфиты, которые быстро переходят в тиосульфаты, поскольку последние являются наиболее устойчивыми в этих условиях (Neretin et al., 1996; Борзенко, 2018). В этой связи, тиосульфаты содержатся в несколько больших количествах в азотных термальных водах по сравнению с термами с повышенным CO_2 .

Однако, в азотных термах окисление сульфидов играет менее значимую роль в преобразовании соединений серы, чем процесс сульфатредукции. Щелочная среда и восстановительная обстановка способствуют наиболее интенсивному протеканию процесса сульфатредукции. Об этом свидетельствуют значительно меньшие концентрации SO_4^{2-} и более высокие концентрации восстановленных форм серы. Процесс восстановления сульфат-иона в азотных термах протекает аналогично термальным водам с повышенным CO_2 по реакции (4) и при участии термофильных сульфатредуцирующих бактерий. Последнее подтверждается обогащением сульфатной формы тяжёлым изотопом серы, а сульфидной формы – лёгким изотопом (табл. 5), высокими значениями коэффициента фракционирования (1,019-1,028) и достаточным количеством органического вещества в азотных термах ($C_{\text{орг}}$ 0,3-0,6 мг/л) (табл. 5).

Восстановление SO_4^{2-} при участии бактериальных процессов также подтверждается данными изотопного состава растворённого углерода HCO_3^- (Ohmoto and Goldhaber, 1997), изотопное отношение $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ для азотных терм составляет от -25,7 до -14,4 ‰ (табл. 5). Полученные вариации $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ свидетельствуют о биохимическом генезисе углерода (Галимов, 1968). В этой связи, наиболее лёгкий изотопный состав водорастворённого углерода гидрокарбонатов свидетельствует о значительном участии биохимических факторов не только в формировании HCO_3^- , но и в целом о протекании биохимических процессов в системе.

При разгрузке азотных терм окисление сульфидов несколько усиливается за счёт O_2 , что приводит к росту содержания окисленной формы серы (SO_4^{2-}) в азотных термах и некоторому уменьшению концентраций восстановленных форм. Поскольку в азотных термах сохраняется щелочная среда и восстановительная обстановка, концентрации $\text{S}^{2-} + \text{S}^0 + \text{S}^{0,4+}$ выше, чем термах с повышенным CO_2 .

Таким образом, распространённость серы в различных формах в азотных термальных водах так же, как и в термах с повышенным CO_2 , контролируется несколькими процессами: окислением сульфидов и бактериальным восстановлением сульфатной серы. Однако, сформировавшаяся в ходе взаимодействия вода-порода геохимическая обстановка способствует наиболее интенсивному протеканию процесса бактериальной сульфатредукции.

При движении к поверхности температура азотных терм также понижается вследствие теплообмена с окружающей средой. Однако, большая часть азотных терм подвержена смешению с более холодными водами, что подтверждается результатами оценки степени смешения с помощью модели смешения Si-энтальпия. Поэтому в местах разгрузки терм на высоте 219-369 м над уровнем моря температура воды составляет 27-83 °С. Следует подчеркнуть, что смешение не значительно отражается на химическом составе азотных терм, поскольку последние остаются щелочными и содержат высокие концентрации SiO_2 и F^- .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На территории Цзянси распространены азотные термы и термальные воды с повышенным CO_2 . Азотные термальные воды являются умеренно пресными, щелочными, характеризуются высокими содержаниями SiO_2 и F^- и относятся преимущественно к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типу. Группа термальных вод с повышенным CO_2 является более кислыми, более минерализованными, характеризуется наличием свободной углекислоты и относятся к разнообразным химическим типам (от $\text{HCO}_3\text{-Na}$ до $\text{SO}_4\text{-Na}$).

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

При поступлении CO_2 в систему кислотность раствора увеличивается, воды контактируют с большей по площади активной поверхностью минералов, что способствует повышению интенсивности растворения и накоплению большего количества химических элементов. Наряду с этим, термы с более кислой средой способны образовать менее разнообразный набор вторичных минералов. К таким водам относятся термы с повышенным CO_2 , находящиеся на более ранней стадии эволюционного развития системы вода-порода, на стадии образования флюорита, т.е. воды насыщены к каолиниту, монтмориллониту, кальциту и флюориту, которые связывают незначительную часть химических элементов. Поэтому термы с повышенным CO_2 обладают высокой минерализацией (до 4 г/л).

Отсутствие потока CO_2 в систему «азотные термы–горные породы» приводит к непрерывному росту значений величины рН раствора, что способствует образованию более разнообразного набора вторичных минералов, т.е. воды равновесны не только с каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом и флюоритом, но и насыщены к ломонтиту, альбиту, мусковиту и биотиту, и достижению более поздней стадии эволюционного развития системы вода-порода стадии образования альбита. Такое разнообразие вторичных минералов способствует уменьшению площади контакта терм с первичными минералами, снижению интенсивности их растворения и связыванию большей части химических элементов, поэтому азотные термальные воды являются низкоминерализованными (до 0,5 мг/л), но высокощелочными (рН > 8).

Кроме этого, разная геохимическая обстановка в рассматриваемых водах оказывает влияние на протекание окислительно-восстановительных процессов, участвующих в

формировании серы, поведение которой в азотных термах и термальных водах с повышенным CO_2 контролируется несколькими процессами. Как в азотных, так и в термальных водах с повышенным CO_2 , протекают процессы окисления сульфидов и бактериального восстановления сульфатов. В азотных термальных водах сформировавшаяся щелочная среда и восстановительная обстановка способствует интенсивному протеканию процесса бактериальной сульфатредукции. В термальных водах с повышенным CO_2 , напротив, в условиях кислой среды и окислительной обстановки процессы окисления сульфидов являются наиболее значительными, поскольку высокое парциальное давление CO_2 в термах подавляет процесс бактериального восстановления сульфат-ионов.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации
*Статьи в рецензируемых научных журналах, входящие в перечень ВАК или
международные реферативные базы данных*

1. Шварцев, С.Л. Природа низкой солёности и особенности состава термальных вод провинции Цзянси (Китай) / С.Л. Шварцев, **Е.В. Зиппа**, С.В. Борзенко // Геология и геофизики. – 2020. – Т. 61. – № 2. – С. 196-213.
2. Зиппа, Е.В. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров / **Е.В. Зиппа**, Н.В. Гусева, Ч. Сунь, Г. Чень // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 10. – С. 52-57.
3. Borzenko, S.V. Isotopic Composition and Origin of Sulfide and Sulfate Species of Sulfur in Thermal Waters of Jiangxi Province (China) / S.V. Borzenko, **E.V. Zippa** // Aquatic Geochemistry. – 2019. – V. 25. – Iss. 1-2. – P. 49-62.
4. Zippa, E. The chemical and isotopic compositions of thermal waters and gases in the Republic of Buryatia, Russia // **E. Zippa**, A. Plyusnin, S. Shvartsev // E3S Web Conf. – 2019. – V. 98. – 6 p.
5. Zippa, E. The Annenskiy thermal waters as the certain stage of the water-rock interaction (Far East, Russia) / **E. Zippa**, I. Bragin, G. Chelnokov, N. Kharitonova // E3S Web Conf. – 2019. – V. 98. – 6 p.
6. Shvartsev, S.L. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China / S.L. Shvartsev, Z. Sun, S.V. Borzenko, B. Gao, O.G. Tokarenko, **E.V. Zippa** // Applied Geochemistry. – V. 96. – 2018. – P. 113-130.
7. Sun, Z. The Thermal Water Geochemistry in Jiangxi Province (SE-China) / Z. Sun, S. L. Shvartsev, O. G. Tokarenko, **E. V. Zippa**, B. Gao // Procedia Earth and Planetary Science. – V. 17. – 2017. – P. 940-943.
8. Sun, Z. Geochemical peculiarities of nitric thermal waters in Jiangxi Province (SE-China) / Z. Sun, S. L. Shvartsev, O. G. Tokarenko, **E. V. Zippa**, B. Gao // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: All-Russian Scientific Conference with International Participation on Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology in Eurasia 23–27 November 2015, Tomsk, Russia. – 2016. – V. 33. – Iss. 1. – 6 p.
9. Tokarenko, O.G. Modeling results of calcium-containing minerals precipitation in the alkaline hydrotherms of Baikal Rift Zone: calcite and dolomite / O.G. Tokarenko, **E.V. Zippa** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. XIX International Scientific Symposium in honor of Academician M.A. Usov "Problems of Geology and Subsurface Development" 6-10 April 2015, Tomsk, Russia, 2015. – 6 p.

10. Зиппа, Е.В. Термальные воды как этап геологической эволюции системы вода-порода, провинция Цзянси (Китай) / **Е.В. Зиппа**, С.Л. Шварцев, Чж. Сунь // Труды III Всероссийской научной конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», 20-25 августа 2018 г. – 2018. – С. 105-108.

11. Шварцев, С.Л. Отличительные особенности азотных и углекислых термальных вод провинции Цзянси (Юго-Восточный Китай) / С.Л. Шварцев, **Е.В. Зиппа**, С.В. Борзенко // Подземные воды востока России Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). Отв. Ред. Д.А. Новиков, С.В. Алексеев, А.Ф. Сухорукова. – 2018. – С. 538-547.

12. **Зиппа, Е.В.** Изотопный состав термальных вод провинции Цзянси / Е.В. Зиппа // Труды XXII Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – 2018. – Т.1. – С. 573-575.

13. **Zippa, E.V.** Equilibrium-nonequilibrium state of the system of nitrogen rich thermal waters and rocks in Jiangxi Province (SE China) / E.V. Zippa // Труды XXI Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 2017. – Т.2. – С. 998-1000.

14. **Зиппа, Е.В.** Формы миграции химических элементов в азотных термальных водах провинции Цзянси / Е.В. Зиппа // Труды XXI Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 2017. – Т.1. – С. 550-551.

15. **Зиппа Е.В.** Химический состав термальных вод провинции Цзянси / Е.В. Зиппа // Труды XX Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – 2016. – Т.1. – С. 651-653.

16. **Зиппа, Е.В.** Определение степени насыщенности азотных терм восточной части Байкальской рифтовой зоны к кальциту и доломиту / Е.В. Зиппа // Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 1. – С. 425-427.

17. Токаренко, О.Г. Равновесие щелочных гидротерм Байкальской рифтовой зоны к карбонатным минералам по результатам моделирования / О.Г. Токаренко, **Е.В. Зиппа** // Роговские чтения: проблемы инженерной геологии, гидрогеологии и геоэкологии урбанизированных территорий Всероссийская конференция с международным участием, посвящённая 85-летию со дня рождения профессора Г.М. Рогова. – 2015. С. 44-48.

18. Шварцев, С.Л. Геохимия фтора в азотных термальных водах Забайкалья и провинции Цзянси (Китай) / С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, Чж. Сунь, **Е.В. Зиппа** // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии Материалы Всероссийской конференции с международным участием с элементами научной школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 478-482.