

УДК 551.23:550.46

МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФТОРА В АЗОТНЫХ ТЕРМАХ

Шварцев Степан Львович^{1,2},
gige_ignd@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы. Азотные термы привлекают внимание ученых своим необычным составом: вода, проникшая с поверхности земли на глубину 3–5 км нашей планеты, нагретая до 80–100 °С и снова появившаяся на дневной поверхности, остается почти пресной. Ее соленость обычно менее 0,5 г/л, а иногда всего 0,2–0,3 г/л. В то же время для такой низкой солености она содержит многие элементы в аномально высоких концентрациях, которые получили название избыточных. Среди них Si, Na, F и многие другие металлы. Механизм их концентрирования до сих пор остается неясным.

Цель работы: выявление основных особенностей состава азотных терм Забайкалья, их равновесия с ведущими минералами горных пород и на этой основе изучение механизмов концентрирования так называемых избыточных элементов, включая фтор.

Методы исследования: термодинамические расчеты равновесия терм с ведущими минералами, изотопные методы оценки генезиса терм и статистические методы обработки данных.

Результаты. Приводятся данные по химическому составу азотных терм Байкальской рифтовой зоны. Показано, что поведение сульфатных и карбонатных ионов в гидротермальных системах разное, что свидетельствует о наличии двух различных источников этих ионов. Термы Байкальской рифтовой зоны разделены на пять химических типов, формирование которых связано с различным характером геохимической среды. Особое внимание уделено равновесию терм с ведущими минералами горных пород, а также аутигенными их разностями. Установлено, что термы непрерывно растворяют эндогенные алюмосиликаты, концентрируют в растворе химические элементы и после достижения равновесия формируют вторичные минералы иного состава. При этом часть элементов, включая фтор, концентрируются в растворе и попадает в число избыточных. Поскольку кальций связывается кальцитом, фтор достаточно долго концентрируется в термах и только после достижения равновесия с флюоритом выпадает в форме последнего. Этот факт доказывает наличие в системе вода–порода механизма рудообразования.

Ключевые слова:

Азотные термы, термодинамическое равновесие, избыточные элементы, гидрогеохимия фтора, эволюция системы вода–порода.

Азотные термы широко распространены в мире и отличаются необычным химическим составом [1–7], а также низкой соленостью, высоким значением pH, необычным соотношением катионов, наличием так называемых избыточных элементов и др. [8–10]. В России азотные термы широко распространены во многих местах, но особенно в районах современной вулканической деятельности [11] и тектонической активизации [1]. К последнему относится территория Забайкалья, включая Байкальскую рифтовую зону [12]. Азотные термы Забайкалья достаточно хорошо изучены, в том числе и с нашим участием [6, 8, 13–15].

Как и во многих других районах, азотные термы Забайкалья обогащены фтором, содержания которого достигают 50 мг/л. Такие же концентрации этого элемента, а иногда и выше (до 100 мг/л), установлены в термальных водах многих стран и регионов [1–5, 16–22]. Собранный большой фактический материал по составу терм Забайкалья позволяет нам рассмотреть механизмы концентрирования фтора в термах с принципиально новых позиций [23, 24].

Краткая характеристика изученных азотных терм

Основные параметры состава типичных терм региона приведены в табл. 1. Из таблицы видно,

что их соленость очень низкая и редко превышает 0,5 г/л. Такая особенность этих вод хорошо известна [6–8, 25], но природа этого явления до сих пор остается нераскрытой.

По составу изученные термы являются гидрокарбонатными, реже гидрокарбонатно-сульфатными или сульфатно-гидрокарбонатными и редко сульфатными натриевыми. В целом нами выделено пять типов, включая экзотический $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$ (табл. 2), из которых первые четыре по солености практически одинаковы (около 0,4 г/л). Соленость растет только в пятом (0,8 г/л) типе, что обеспечивает и изменение состава таких терм: с ростом общей минерализации содержания сульфатов растут, а карбонатов в том же направлении тоже растут, но затем достаточно резко падают (рис. 1).

Чисто содовые воды терм являются наиболее пресными. Их минерализация обычно <0,5 г/л. В том случае, когда в горных породах имеются сульфиды и они окисляются, соленость терм растет за счет этого процесса. Содержания F^- и SiO_2 , значения pH и другие показатели при переходе от первого типа к пятому меняются, хотя температура терм практически не растет (табл. 2). Из этих данных следует вывод, что имеются разные источники сульфатных и карбонатных ионов в азотных термах [15].

Таблица 1. Химический состав типовых азотных терм Байкальской рифтовой зоны, мг/л

Table 1. Chemical composition of nitric thermal waters in Baikal Rift Zone, mg/l

Номер п/п/Number	Название родника/Hot spring	T, °C	TDS	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	F ⁻
1	Улурийский/Uluriyskiy	21,5	365	9,8	90	1,6	0,6	0,2	89	25,5	27,1	14,2	104	13,8
2	Котельниковский/Kotelnikovskiy	48,5	278	9,0	76,0	3,8	1,8	1,5	6,1	30,0	21,8	5,9	72,0	40,0
3	Точинский-1/Tochinskiy-1	56,1	402	8,8	98	3,8	5,4	0,1	143	7,5	26,0	18,6	80,0	18,7
4	Сартинский/Sartinskiy	38,0	278	8,4	71	3,0	1,0	0,6	84	1,5	51,1	5,7	57,5	3,1
5	Корикейский/Korikeyskiy	36,9	337	8,4	83	4,0	7,0	1,0	81	1,5	109	11,7	33,7	5,0
6	Кучигерский-1/Kuchigerskiy-1	46,2	394	9,8	104	0,9	2,3	0,1	80	24,3	74,6	17,0	80,8	10,9
7	Алгинский/Alginskiy	20,8	425	8,3	95	3,0	18,6	1,0	52	0,2	189,1	15,5	47,4	3,2
8	Гусихинский/Gusikhinskiy	73,0	679	8,6	169	7,0	13,5	0,1	80	7,8	272,9	31,6	88,3	9,5
9	Гаргинский/Garginskiy	76,0	1065	7,6	285	18,3	27,1	1,09	112	4,0	490,9	56,1	58,7	12,0
10	Хакусский/Khakusskiy	46,0	315	7,4	68,8	2,2	14,0	0,6	42,7	12,0	113,3	5,3	51,1	5,4
11	Умхейский-1/Umkheiskiy-1	48,4	379	9,9	106	0,8	0,9	0,0	74	26,4	59,2	23,5	72,0	15,8
12	Горячинский/Goryachinskiy	52,8	491	9,7	129	2,0	8,1	0,1	21	6,6	245,7	14,8	60,9	3,0
13	Змеиный/Zmeiniy	43,8	763	7,9	130	7,0	71,7	0,6	55	1,0	342,11	47,15	105	4,2
14	Кулиные Болота/Kulinie Bolota	60,0	489	9,5	135	1,8	2,0	0,1	114	9,0	117,3	32,2	60,4	16,4
15	Могойский-5/Mogoiyskiy-5	37,8	498	8,9	125	4,0	2,2	0,1	143	12,0	81,5	12,5	92,6	25,0
16	Солнечный/Solnechniy	51,6	517	10,1	157	8,0	0,5	0,3	56	79,5	44,6	19,9	105,0	46,8
17	Бусанский-1/Busanskiy-1	55,2	542	8,7	145	2,4	2,8	0,1	250	7,5	20,0	32,3	60,4	21,6
18	Аллинский-2/Allinskiy-2	42,2	397	9,6	92	1,6	8,6	0,1	96	15,9	63,3	22,4	87,4	9,9
19	Питателевский/Pitatelevskiy	65,5	1837	9,2	471	14,0	111,0	2,0	32	4,0	974,0	188	33,2	8,0
20	Нилова Пустынь/Nilova Pustyn	40,5	1053	8,2	240	8,3	56,1	3,2	67	0,7	601,0	23,5	47,5	6,0
21	Бусанский-2/Busanskiy-2	32,2	484	8,4	179	2,4	2,4	0,1	217	6,0	19,0	30,4	57,3	20,6

Таблица 2. Средний состав разных типов азотных терм Байкальской рифтовой зоны, мг/л

Table 2. Average composition of different types of nitric thermal waters in Baikal Rift Zone, mg/l

№ тип Type	Кол-во анализов Number of analysis	Химический тип вод Water type	T, °C	TDS	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	F ⁻
1	23	HCO ₃ -Na	46,2	425	9,1	102	3,5	5,6	2,9	163	14	28	19	78	17
2	4	HCO ₃ -F-Na	51,6	401	9,3	112	4,1	1,8	0,9	77	30	29	14	91	32
3	10	HCO ₃ -SO ₄ -Na	43,8	356	9,1	99,1	2,4	3,0	0,5	80	22	74	17	70	11
4	23	SO ₄ -HCO ₃ -Na	49,0	420	8,6	114	3,6	7,7	0,8	90	12	129	18	51	10
5	30	SO ₄ -Na	48,5	795	8,0	205	7,6	28,6	1,1	66	4	374	48	50	9
Всего/Total	90	Среднее/Average	47,7	538	8,6	139	4,8	13,3	1,4	99	12	174	31	61	13

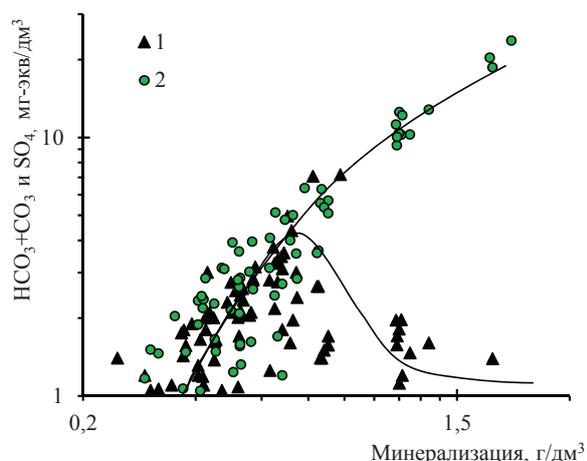


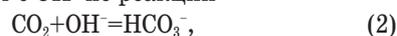
Рис. 1. Зависимость содержаний карбонатных (1) и сульфатных (2) ионов от солёности терм

Fig. 1. Dependence of carbonate (1) and sulfate (2) ions content on thermal water salinity

Не менее важно и то, что азотные термы являются сильно щелочными, значения pH изменяются от 7,9 до 10,1, среднее 9,1. Зависимость между pH и солёностью терм носит достаточно сложный характер: с ростом солёности значения pH вод несколько уменьшаются, хотя обычно эта тенденция является обратной [23]. Такое положение связано с тем, что сульфатные и карбонатные ионы ведут себя по-разному при изменении pH (рис. 2): с ростом сульфатов в термах значения их pH уменьшаются, а с ростом карбонатов – увеличиваются. Если же растут содержания обоих ионов, значения pH меняются более сложно. Объяснение этому связано с механизмами взаимодействия воды с минералами. При гидролизе алюмосиликатов, например анортита, образуется гидроксил OH⁻ по реакции (1) или по любой другой:



И хотя даже незначительные количества CO₂ взаимодействуют с OH⁻ по реакции



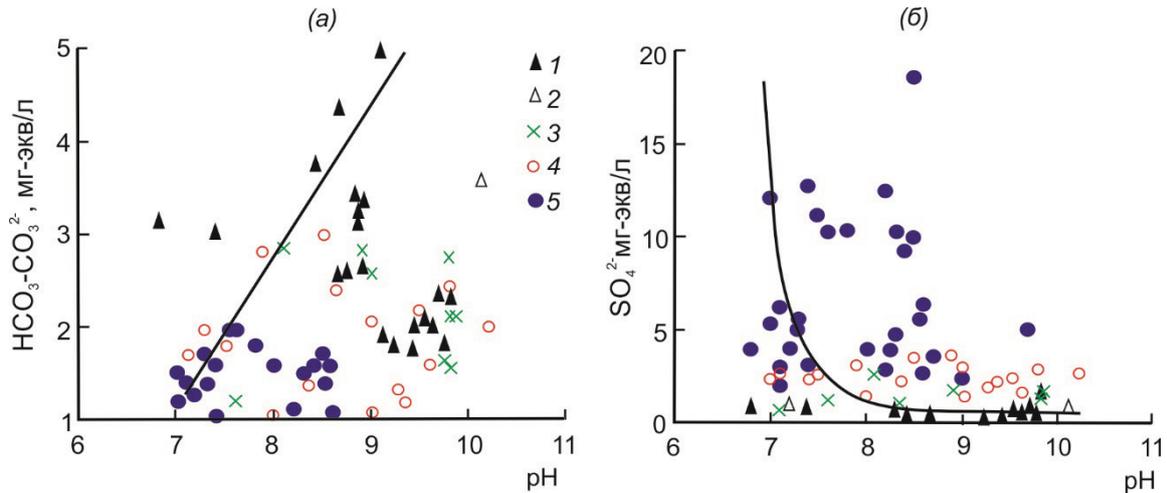
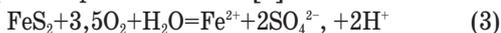


Рис. 2. Зависимость содержаний карбонатных (а) и сульфатных (б) ионов разных типов терм от значений их рН. Химические типы терм: 1 – $\text{HCO}_3\text{-Na}$; 2 – $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$; 3 – $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; 4 – $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; 5 – $\text{SO}_4\text{-Na}$

Fig. 2. Dependence of carbonate (1) and sulfate (2) ions of the thermal water different types on pH. Chemical types of the therms: 1 – $\text{HCO}_3\text{-Na}$; 2 – $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$; 3 – $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; 4 – $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; 5 – $\text{SO}_4\text{-Na}$

рН раствора всегда растет в той или иной степени. С понижением P_{CO_2} в системе рН раствора растет. Значение последнего кроме того растет и по мере увеличения содержаний в нем катионов (в данном случае Ca^{2+}). Поэтому связь между рН и содержанием $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ достаточно сложная, но в целом положительная, что и следует из рис. 2, а. Причиной сложной зависимости между рН и соленостью является то, что масштабы растворения сульфидов и гидролиза алюмосиликатов являются разными: в данном случае масштабы гидролиза более значительны, чем окисление сульфидов.

Природа понижения рН водного раствора иная. Она связана с окислением сульфидов, чаще всего пирита, который пользуется широким распространением в осадочных и метаморфических породах в нашем регионе. Правда, в этом случае возникает проблема кислорода, но она решается, хотя и небесспорно [26]. Л.В. Замана считает, что в условиях повышенных температур и высоких рН идет процесс разложения воды на H_2 и O_2 . Получаемый при этом кислород расходуется на окисление сульфидов. Да, это возможно, но масштабы такого явления пока остаются неясными. Реакция окисления пирита хорошо известна [9]



и обеспечивает понижение рН раствора. Поэтому с ростом сульфат-иона в термах значения рН в них падают (рис. 2, б).

Наличие в азотных термах двух разнонаправленных процессов формирования значений рН приводит к тому, что реальные их значения колеблются в достаточно широких пределах, но все-таки остаются высокими (табл. 1). Следовательно, главным процессом формирования рН является не окисление сульфидов, а гидролиз алюмосиликатов. В результате этих процессов формируется разная геохимическая среда, которая и определяет

наличие разных химических типов терм (табл. 2). Это важно понимать для выяснения в них высоких содержаний фтора.

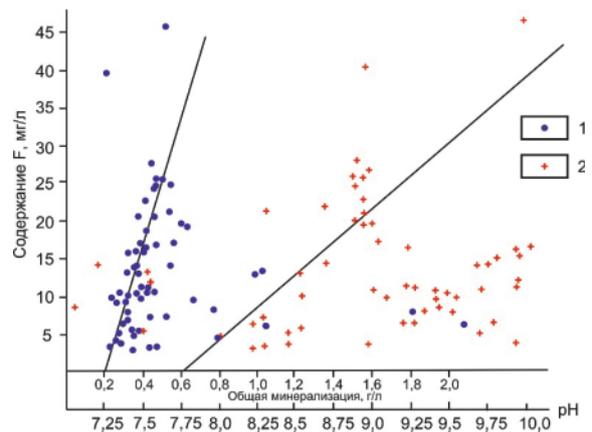


Рис. 3. Зависимость содержаний фтора от общей минерализации (1) и рН (2)

Fig. 3. Dependence of fluorine content on total mineralization (1) and pH (2)

Наконец, наиболее важная особенность щелочных терм состоит в том, что они отличаются высокими содержаниями фтора, которые колеблются от 3,1 до 46, среднее 8 мг/л. При этом его содержания резко увеличиваются с ростом солености терм, менее четко с ростом рН (рис. 3). Вместе с тем некоторые значения содержаний фтора не укладываются в эту зависимость. Так, на рис. 3 пять точек имеют высокую минерализацию (>1 г/л), но низкие содержания фтора, не превышающие 13 мг/л. Примером таких точек, приведенных в табл. 1, являются пробы под номером 19 и 20. С другой стороны, имеются точки с высоким содержанием фтора, но минерализация их очень низкая ($<0,6$ г/л). В табл. 1 это точки 2 и 16. Анализ таких фактов

показывает, что в первом случае это связано с высоким содержанием в термах сульфат-иона, который резко повышает соленость последних, но не влияет на содержание в них фтора. Во втором случае высокие содержания фтора в термах связаны с очень низкими значениями в них кальция.

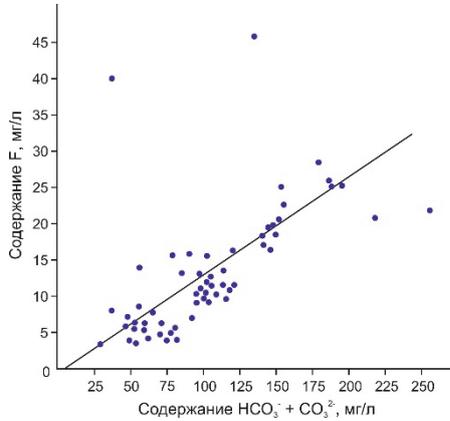


Рис. 4. Зависимость содержаний фтора от суммы карбонатных анионов

Fig. 4. Dependence of fluorine content on carbonate anions sum

Анализ связей содержаний фтора с pH (рис. 3) также показывает наличие сложной зависимости

между этими параметрами. Так, невысокие содержания фтора наблюдаются в термах как с низкими значениями pH (<7,5), так и высокими (pH > 9,0). В то же время аномальные его содержания (>40 мг/л) имеют место и в сильнощелочных термах с pH >9,0. Имеющиеся данные показывают, что дело не только в солености терм и значениях pH, но и в содержаниях карбонатных ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) анионов (рис. 4). С ростом последних растут и содержания фтора в термах, хотя и в этом случае имеют место исключения. Опять из наблюдаемой зависимости выбиваются две точки (2 и 16) с высокими содержаниями фтора и две с наиболее высокими концентрациями карбонатных ионов. В табл. 1 это точки 17 и 21, в которых содержания фтора хотя и повышены, но не пропорционально содержанию карбонатных ионов.

Чтобы разобраться в природе наблюдаемых отклонений, рассмотрим характер термодинамического равновесия азотных терм с некоторыми минералами вмещающих пород.

Равновесие азотных терм с ведущими минералами вмещающих пород

Такое равновесие мы рассчитывали с использованием компьютерной программы HydroGeo. При этом для выяснения характера равновесия раство-

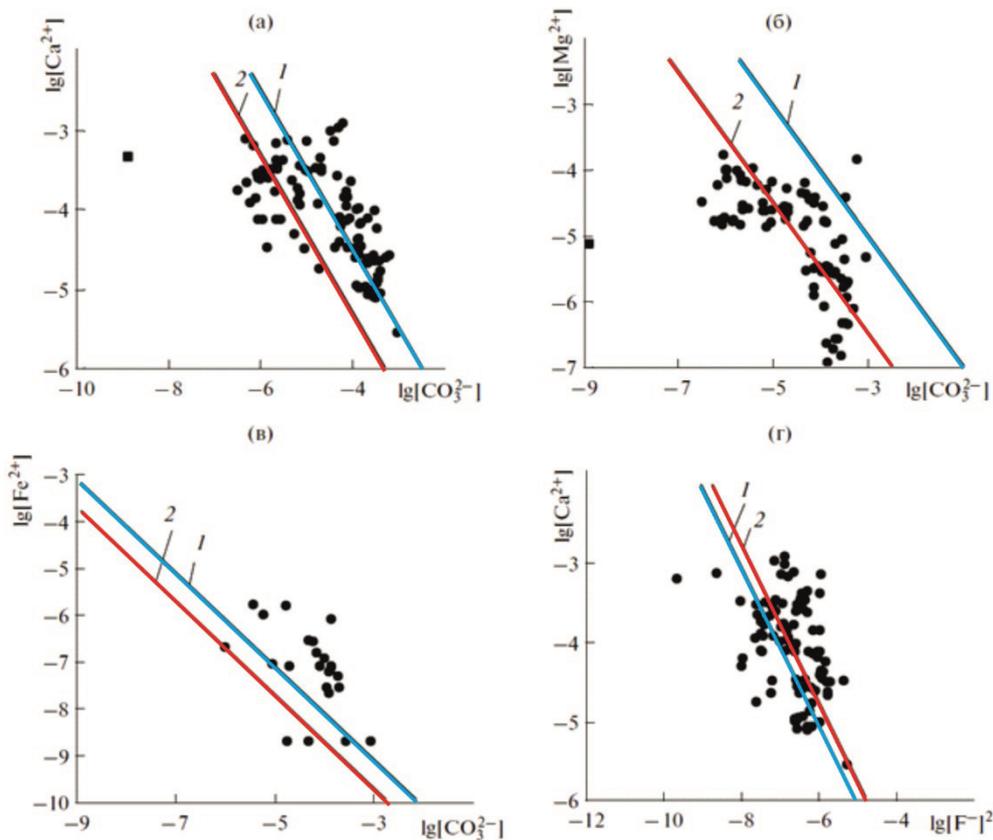


Рис. 5. Диаграммы равновесия азотных терм с кальцитом (а), магнезитом (б), сидеритом (в) и флюоритом (г) при 25 °С (линия 1) и 100 °С (линия 2)

Fig. 5. Diagrams of nitric thermal waters equilibrium with calcite (a), magnesite (б), siderite (в) and fluorite (г) at 25 °C (line 1) and 100 °C (line 2)

ра к отдельным минералам мы использовали широко применяемую методику построения полей устойчивости минералов [27]. Расчеты проводились для температур 25 и 100 °С.

Полученные результаты показали, что подавляющая часть азотных терм насыщена к кальциту, магнезиту, сидериту и флюориту (рис. 5). В связи с тем, что растворимость карбонатов с повышением температуры уменьшается, мы считаем, что равновесие с карбонатами имеет место по всему геологическому разрезу.

Равновесие нарушается только при их подъеме к дневной поверхности, охлаждении и разбавлении пресными подземными водами. Аналогичный вывод по другим данным получен и в работе [28].

Но самые, пожалуй, любопытные факты состоят в том, что подавляющая часть изученных терм оказывается равновесной с довольно редким по распространению рудообразующим минералом – флюоритом (рис. 5, з). Если учесть степень разбавления терм на выходе, то доля точек, в которых наблюдается равновесие с этим минералом, вырастет еще больше. Этот факт сам по себе является весьма любопытным и заслуживает пристального внимания. Таким же необычным является равновесие терм и с алюмосиликатными минералами (рис. 6), которые составляют основу вмещающих пород региона [15]. Особенность наблюдаемого равновесия состоит в том, что азотные термы равновесны не только с каолинитом, монтмориллонитом, или-

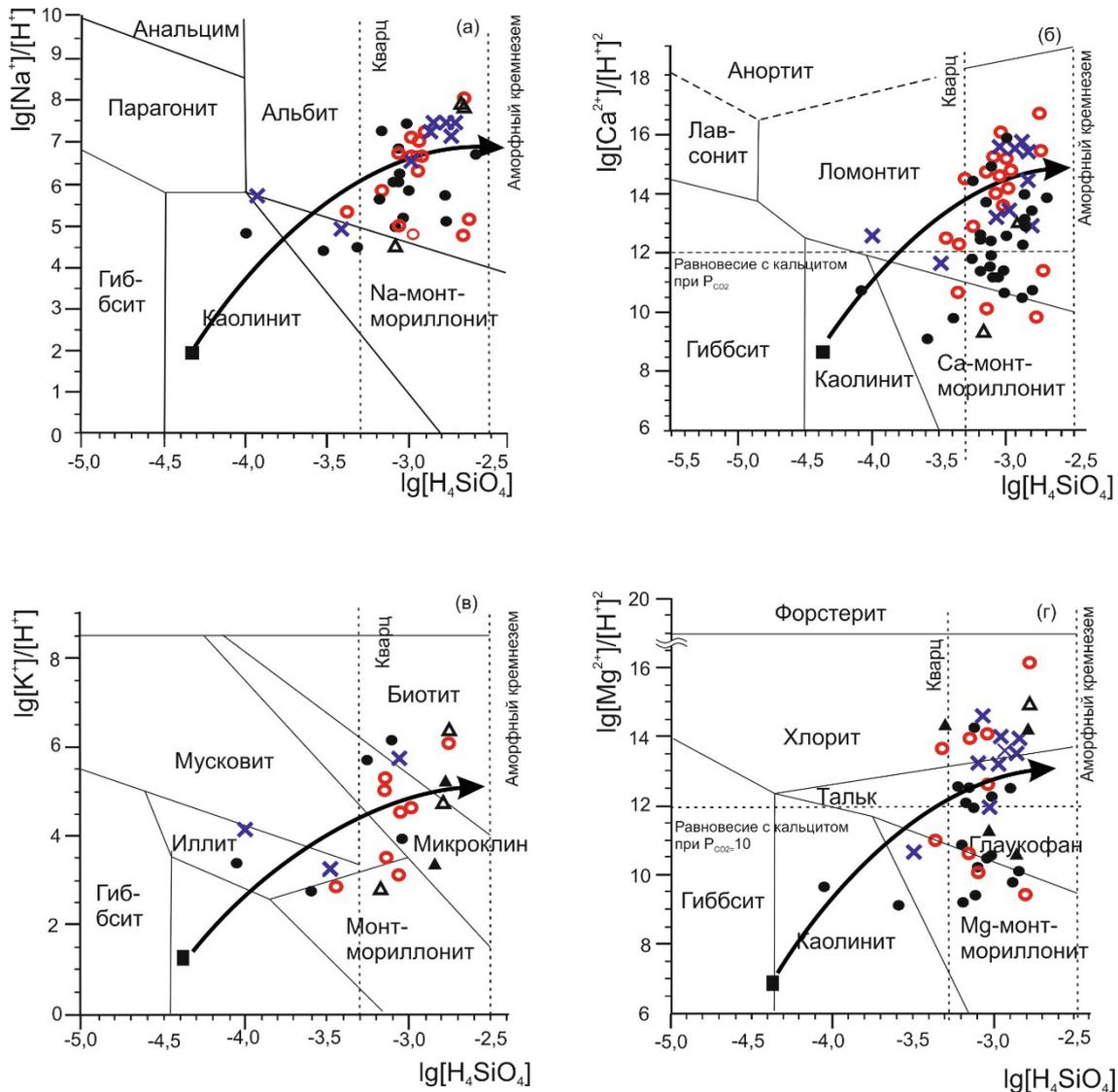


Рис. 6. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с алюмосиликатными минералами: а) система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 100 °С; б) система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ при 100 °С; в) система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ при 100 °С; г) система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ при 60 °С (черным квадратом обозначены атмосферные осадки, условные обозначения на рис. 2)

Fig. 6. Equilibrium of nitric thermal waters of Baikalf rift zone with aluminosilicate minerals: а) system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 100 °С; б) system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ at 100 °С; в) system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ at 100 °С; г) system $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ at 60 °С (the black square is atmospheric precipitations; the legend is in the fig. 2)

том, но и такими экзотическими минералами, как альбит, ломонит, тальк, хлорит, мусковит, биотит, микроклин, глаукофан [15, 29] и др., которые на рис. 6 не показаны. Говоря другими словами, здесь мы имеем дело с набором минералов гидротермального происхождения, которые формируются при повышенных температурах в условиях щелочной среды.

В предыдущих наших работах [14, 15] показано, что генетически азотные термы относятся к инфльтрационным, поскольку изотопный состав Н и О ложится вдоль местной метеорной линии. Иначе говоря, вода атмосферного генезиса при благоприятных геологических условиях, медленно инфiltrуясь в глубокие горизонты земной коры, проходит достаточно длинный путь по горным породам, с которыми она неравновесна и которые она непрерывно растворяет. Накапливая в растворе различные химические элементы, раствор последовательно достигает равновесия с целым комплексом вторичных минералов, которые и формируются в этих конкретных условиях. При этом один вторичный минерал сменяется другим по мере изменения состава водного раствора, который, в свою очередь, меняется из-за непрерывного растворения тех минералов, с которыми он неравновесен. Подчеркнем также, что каждый ведущий элемент (Са, Mg, Na, K, Fe, Si, Al) формирует свой алюмосиликатный минерал (рис. 6). Все это делает состав вторичных продуктов достаточно разнообразным, а состав воды – непрерывно меняющимся.

Таким образом, равновесие азотных терм с горными породами носит сложный равновесно-неравновесный характер. Вода всегда неравновесна с группой минералов магматического генезиса, которые она постоянно растворяет, но одновременно она равновесна с другой группой минералов, которые она поэтому формирует. Но с течением времени состав воды меняется и это обстоятельство определяет этапность вторичного минералообразования. Поэтому каждый этап взаимодействия отличается своим собственным набором аутигенных минералов. При этом формирующиеся вторичные минералы служат геохимическим барьером для тех химических элементов, которые формируют каркас кристаллической решетки аутигенного минерала. Содержания таких элементов в растворе не растут, и это служит важнейшим фактором их дифференциации в процессе взаимодействия воды с горными породами.

В последние годы достигнуты важные экспериментальные результаты по растворению водой эндогенных алюмосиликатов. Установлено, что практически с первых моментов растворения в системе формируются вторичные минералы, которые связывают те или иные элементы, т. е. наряду с растворением одних минералов идет формирование и новых вторичных продуктов. Такой механизм взаимодействия воды с алюмосиликатами иностранные ученые относят к категории dissolution-precipitation (растворение-осаждение) [30–33].

Этим открытием подтверждается давно разрабатываемое нами положение о равновесно-неравновесном характере системы вода – горная порода в целом [23, 24, 34]. Исключительно важно, что вода растворяет одни минералы, а формирует принципиально новые, накапливая предварительно химические элементы в растворе. Тем самым открыты новые механизмы аномального концентрирования отдельных химических элементов в природных водах или появилось решение проблемы так называемых избыточных элементов. В данном конкретном случае рост содержаний фтора контролируется высокими значениями рН, при которых содержания Ca^{2+} оказываются особенно низкими (табл. 1), что открывает простор для накопления фтора в растворе.

Равновесно-неравновесный характер системы вода-алюмосиликаты обеспечивает непрерывную геологически длительную ее эволюцию, которая не зависит ни от каких внешних факторов, а определяется только внутренними свойствами самой системы [35, 36]. Результатом эволюции такой системы являются все осадочные породы, многочисленные геохимические типы вод и характер геохимической среды, т. е. весь окружающий мир. Этот вторичный мир формируется в результате важнейшего процесса – перераспределения химических элементов между существующими и возникающими образованиями в окружающем нас мире. Непрерывно одни элементы переходят в раствор, а другие из раствора в новые соединения. Тем самым в природе протекает грандиозный процесс разрыва химических связей в одних соединениях, но их соединение в других. Важно, что этот процесс всегда протекает в водном растворе, который накапливает необходимое количество нужных элементов. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере фтора.

Вторичное минералообразование и природа высоких содержаний фтора в азотных термах

Обычно все термальные воды богаты фтором [1], но механизм накопления этого элемента до сих пор остается дискуссионным. Одни исследователи полагают, что источником фтора выступает мантия [8, 37], другие – горные породы [38]. Но поскольку механизм накопления элементов в растворе за счет горных пород не был ранее известен, то споры продолжались. Многие ученые до сих пор полагают, что источником фтора могут быть только минералы с аномально высоким содержанием этого элемента (мусковит, биотит, сепиолит и др.) или сам флюорит [16–19, 39–45]. Но очень часто таких минералов в системе не оказывалось, а высокие содержания фтора в подземных водах имеют место, что не находило вразумительного объяснения.

По новой концепции источником всех избыточных элементов, включая и фтор, выступают обычные эндогенные алюмосиликаты, с которыми водный раствор неравновесен [24, 46, 47]. В процессе непрерывного растворения одних минералов и ос-

аждения других в природном растворе происходит постоянное изменение соотношения между химическими элементами относительно растворяемых минералов. Так, содержания Ca, Fe и Mg, которые связываются вторичными карбонатами, в азотных термах остаются низкими (табл. 1) Это же касается Si, Al, K, Na, которые связываются разными фазами, но не полностью, и поэтому частично продолжают расти, если этому позволяет геохимическая среда.

Другое дело фтор. Даже если в системе нет высокофтористых минералов (флюорита, слюд и др.), этот элемент растет в растворе, поскольку он в качестве изоморфных примесей имеется во всех эндогенных алюмосиликатах. Такой рост будет продолжаться до насыщения воды флюоритом по реакции



константа которой при 50 °C равна $10^{-2,9}$. Из этой реакции и ее константы следует, что при снижении содержания иона Ca^{2+} в растворе концентрации F^- в нем могут расти. Поскольку Ca^{2+} связывается кальцитом и другими минералами (ломонтит, Са-монтмориллонит, доломит) и его содержания остаются невысокими, фтор получает возможность накапливаться в термах и, достигая равновесия с флюоритом (рис. 4), формировать последний, что мы и наблюдаем в Забайкалье.

Следовательно, за геологически длительное время в результате растворения термами эндогенных алюмосиликатов и связывания Са вторичными минералами в растворе содержания F всегда будут высокими и появляется возможность образования флюорита [48], но это не значит, что последний выступает источником фтора. Все как раз наоборот: раствор формирует флюорит. Говоря иначе, на некотором этапе развития системы вода–порода наступает момент ее перехода в новое состояние: какой-то конкретный минерал (флюорит), который до этого момента растворялся, на новой стадии начинает формироваться. *Начинается новый рудогенерирующий этап в эволюции системы, когда вода не растворяет, а формирует флюорит* [15, 24]. Это принципиально новый вывод, который вытекает из иного подхода к рассмотрению механизмов взаимодействия воды с горными породами.

При этом важно подчеркнуть, что в рудообразующем растворе концентрируются элементы не те, которых много в исходной горной породе, а те, которых мало. Фтор в этом плане представляет убедительный пример, поскольку его кларк в основных породах равен всего 0,04 %, а в ультраосновных – всего 0,01 %. Во флюорите же его содержания составляют около 50 %. И все это результат концентрирующей функции воды.

Таким образом, загадка избыточных элементов в подземных водах раскрывает свои тайны. Эти элементы – продукт эволюции системы В.И. Вернадского вода–порода–газ–органическое вещество [49]. Поэтому мы присоединяемся к мнению К.В. Крауускопфа [38], что горные породы могут выступать источниками рудообразующих элемен-

тов, но только на определенной стадии эволюции этой системы [50].

Итак, в природе непрерывно протекает процесс взаимодействия воды с минералами горных пород. Вода растворяет неравновесные с нею минералы и концентрирует подвижные в конкретных условиях среды элементы. Такое концентрирование продолжается до насыщения раствора каким-либо рудообразующим минералом. С этого момента система переходит на новый режим эволюции – режим рудообразования. Источниками рудообразующих элементов выступают обычные горные породы, содержащие такой рудообразующий элемент в фоновых или кларковых содержаниях. Главным фактором в этом случае выступает время взаимодействия воды с горными породами. Оно должно быть достаточным для накопления рудообразующего элемента в растворе до необходимого уровня, обеспечивающего образование рудного минерала или до достижения системой этапа рудообразования и его сохранения в течение геологически длительного времени. Такие системы в земной коре развиты крайне широко, но они до сих пор даже не выделяются, хотя обоснованы более 20 лет назад [24, 46].

Выводы

1. Развитые в земной коре необычные по составу азотные термы образуют с горными породами уникальную равновесно-неравновесную систему, эволюция которой протекает в условиях, когда подавляющая часть заимствованных из вмещающих пород химических элементов непрерывно связывается образующимися в этих условиях разнообразными вторичными минералами, включая рудные.
2. Динамически равновесная система, сформированная в условиях дефицита кислот при pH до 9–10, определяет относительно быстрое осаждение карбонатных минералов и обеспечивает низкое содержание Ca, Mg, Fe и др. элементов в азотных термах, что способствует накоплению в них фтора.
3. По мере эволюции системы вода–порода соотношение избыточных и дефицитных элементов в термах меняется, что обеспечивает смену состава вторичных минералов, включая рудные.
4. Накопление фтора в растворе протекает в течение всего времени взаимодействия азотных терм с вмещающими эндогенными алюмосиликатами и продолжается после его насыщения флюоритом. Но начиная с момента насыщения система переходит на новый (флюоритообразующий) этап своего развития, который продолжается в течение всего времени взаимодействия воды с горными породами.
5. В каждой геологической системе вода–порода имеется рудообразующий этап, но он не всегда реализуется из-за изменения геолого-гидрогеологических условий в регионе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-17-01158

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра, 1989. – 245 с.
2. Ármannsson H. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas // *Applied Geochemistry*. – 2016. – V. 66. – P. 14–64.
3. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland / H. Kaasalainen, A. Stefánsson, N. Giroudc, S. Arnórsson // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 62. – P. 207–223.
4. Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: a link between pyrite fluid composition / D. Tardani, M. Reich, A.P. Deditius, S. Chryssoulis, P. Sánchez-Alfaro, J. Wrage, M.P. Roberts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2017. – V. 204. – P. 179–204.
5. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center / M.J. Mottl, J.S. Seewald, C.G. Whet, M.K. Tivey, P.J. Michael, G. Proskurowski, T.M. McCollom, E. Reeves, J. Sharkey, C.-F. You, L.-H. Chan, T. Pichler // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – Iss. 4. – P. 1013–1038.
6. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Изд-во ЦНИИКФ, 1968. – 120 с.
7. Gemici U., Filiz S. Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2001. – V. 110. – P. 171–187.
8. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
9. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2012. – 672 с.
10. Alçiçek H., Bülbül A., Alçiçek M.C. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2016. – V. 309. – P. 118–138.
11. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
12. Лунина О.В., Гладков А.С., Неведрова Н.Н. Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2009. – 316 с.
13. Ульезтуева И.Д., Хахинов В.В. Гидрохимическая характеристика минеральных источников юго-западного Забайкалья // *Водные Ресурсы*. – 2011. – Т. 38 – № 5. – С. 585–592.
14. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюсин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647–664.
15. Equilibrium of nitrogen-rich spring waters of the Baikal rift zone with host rock minerals as a basis for determining mechanisms of their formation / S.L. Shvartsev, L.V. Zamana, A.M. Plyusnin, O.G. Tokarenko // *Geochemistry International*. – 2015. – V. 53. – № 8. – P. 713–725.
16. Das D.K. Incidence of high fluoride in deep groundwater in Betwa basin, Madhya Pradesh, Central India // *Records of the Geological Survey of India*. – 1985. – V. 116. – № 2. – P. 23–30.
17. Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – № 16. – P. 4476–4489.
18. Seelig U., Bucher K. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74. – № 9. – P. 2581–2595.
19. Замана Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья // *Геология и геофизика*. – 2000. – Т. 41. – № 11. – С. 1575–1581.
20. Kokubu N. Fluorine content in natural waters // *Bull. Univ. Elec.-Commun.* – 198. – V. 1. – № 1. – P. 173–177.
21. Минералого-геохимические особенности бактериальных матов и травертинов термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) / С.Л. Татаринев, Л.И. Яловик, Е.С. Кашкак, Э.В. Данилова, Е.А. Хромова, В.В. Хахинов, Б.Б. Намсараев // *Геология и геофизика*. – 2017. – Т. 58. – № 1. – С. 60–73.
22. Газонефтяные флюиды в формировании травертинов Байкальской рифтовой зоны / С.Л. Татаринев, Л.И. Яловик, Т.Г. Шутилова, С.В. Канакин // *Доклады академии наук*. – 2016. – Т. 469. – № 1. – С. 78–81.
23. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // *Geochemistry International*. – 2008. – V. 46. – Iss. 13. – P. 1285–1398.
24. Шварцев С.Л. Геологическая система «вода–порода» // *Вестник РАН*. – 1997. – Т. 67. – № 6. – С. 518–524.
25. Plyusnin A.M., Chernyavskii M.K., Posokhov V.F. Formation conditions of hydrotherms in the Barguzin basin, Cisbaikalia, from data of trace-element and isotopic compositions // *Geokhimiya*. – 2008. – № 10. – P. 1063–1072.
26. Замана Л.В. О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // *Доклады академии наук*. – 2000. – Т. 372. – № 3. – С. 361–363.
27. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. – New York: Harper and Row, 1965. – 368 p.
28. Tokarenko O.G., Zippa E.V. Modeling results of calcium-containing minerals precipitation in the alkaline hydrotherms of Baikal Rift Zone: calcite and dolomite // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 27. – 6 p.
29. Замана Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны // *Геохимия*. – 2000. – № 11. – С. 1159–1164.
30. Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // *Mineralogical Magazine*. – 2002. – V. 66. – P. 689–708.
31. Helmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2003. – V. 30. – P. 192–197.
32. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200 °C and 300 bars / Q. Fu, H. Konishi, H. Xu, W.E. Seyfried Jr., C. Zhu // *Chem. Geo.* – 2009. – V. 258. – № 3–4. – P. 125–135.
33. Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions // *Applied Geochemistry*. – 2016. – V. 73. – P. 169–177.
34. Shvartsev S.L. Interaction of water with aluminosilicate rocks: review // *Soviet Geol. and Geoph.* – 1991. – V. 32. – № 12. – P. 13–37.
35. Shvartsev S.L. The internal evolution of the water-rock geological system // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. – 2012. – V. 82. – № 2. – P. 134–142.
36. Shvartsev S.L., Wang Y.G. Geochemistry of sodic waters in the Datong intermountain basin, Shanxi Province, northwestern China // *Geochemistry International*. – 2006. – V. 44. – Iss. 10. – P. 1015–1026.
37. Булгаев К.Б. Геохимические аспекты экспериментального флюоритообразования // *Геология рудных месторождений*. – 1992. – № 5. – С. 57–72.
38. Krauskopf K.B. Source rocks for metal-bearing fluids in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits // Ed. by H.L. Barnes. – New York: Holt-Rinehart and Winston, 1967. – P. 1–33.
39. Крупенин М.Т., Прохаска В., Ронкин Ю.Л. Природа фтора и рудообразующих растворов флюоритового месторождения Су-

- ран (Башкирский мегантиклинорий) по данным изучения лантаноидов, флюидных включений и Sr–Nd систематики // Литосфера. – 2012. – № 5. – С. 126–144.
40. Tsurumaki M., Sakuramoto Y. Origin of high content of fluorines in groundwaters of region Kinki, Japan // Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences. – 1985. – V. 27. – Iss. 1. – P. 1–16.
41. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India / G. Jacks, P. Bhattacharya, V. Chaudhary, K.P. Singh // Applied Geochemistry. – 2005. – V. 20. – Iss. 2. – P. 221–228.
42. Abe K. Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture // Japan. Bull. of the Geol. Sur. of Jap. – 1986. – V. 37. – № 9. – P. 479–489.
43. Origin of high fluorine in groundwater in the North Gujarat – Cambay region, India / S.K. Gupta, R.D. Deshpande, M. Agarwal, B.R. Raval // Hydrogeology Journal. – 2005. – V. 13. – Iss. 4. – P. 596–605.
44. Origin of fluorine in mineral waters of bujanovac Valley (Serbia, Europe) / O. Kruni, S. Parli, D. Polomi, M. Jovanovi, S. Eri // Geochemistry. – 2013. – V. 51. – Iss. 3. – P. 205–220.
45. Fluid-rock interactions in a geothermal rotliegend/permo-carboniferous reservoir (North German Basin) / S. Regenspurg, E. Feldbusch, B. Norden, M. Tichomirow // Applied Geochemistry. – 2016. – V. 69. – P. 12–27.
46. Shvartsev S.L. Ore generating processes in the evolution of the water–rock system // Geology of Ore deposits. – 1994. – V. 36. – Iss. 3. – P. 261–270.
47. Shvartsev S.L. Self-organizing abiogenic dissipative structures in the geologic history of the earth // Earth Sci. Frontiers. – 2009. – V. 16. – № 6. – P. 257–275.
48. Noble gas, CFC and other geochemical evidence for the age and origin of the bath thermal waters, UK / W.M. Edmunds, W.G. Darling, R. Purtschert, A.C. Alvarado José // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 40. – P. 155–163.
49. Вернадский В.И. История природных вод. – М.: Наука, 2003. – 751 с.
50. Shvartsev S.L. Where did global evolution begin? // Her. Russ. Acad. of Sci. – 2010. – V. 80. – № 2. – P. 173–182.

Поступила 10.11.2017 г.

Информация об авторах

Шварцев С.Л., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеологии Национального исследовательского Томского политехнического университета; главный научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН.

UDC 551.23:550.46

MECHANISMS OF FLUORINE ACCUMULATION IN NITRIC THERMAL WATERS

Stepan L. Shvartsev^{1,2},

gige_ignd@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.² Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634021, Russia.

Nitric thermal waters attract attention of scientists due to extraordinary composition: the water, infiltrating from the surface to the depth of 3–5 km of the Earth, heated up to 80–100 °C, and again appearing on the surface, is almost fresh. Its salinity is usually below 0,5 g/l, sometimes it is only 0,2–0,3 g/l. Together with this, in case of low salinity, the water has many elements in anomalously high concentrations, which are called redundant ones. Among these elements, there is Si, Na and F. Mechanisms of their accumulation remain unclear.

The main aim of the study is to determine the main peculiarities of the nitric thermal waters composition in Transbaikalia region, their equilibrium with leading minerals of water-bearing rocks, and based on this information to study the accumulation mechanisms of redundant elements, including fluorine.

The methods: thermodynamic calculations of thermal water equilibrium with main minerals, isotopic methods of its origin estimation and statistic methods of data analysis.

The results. The paper introduces the data on chemical composition of the nitric thermal waters of Baikal Rift Zone. It is shown that the behavior of sulfate and carbonate ions in hydrothermal systems is different, which indicates that they are of two different origins. The studied thermal waters are of five chemical types formed in different geological conditions. Special attention is given to the thermal water equilibrium with basic minerals of water-bearing rocks, as well as their authigenic residuation. It was determined that thermal waters constantly dissolve endogenous aluminosilicates, accumulate chemical elements in solution, and form the secondary minerals of different composition after the equilibrium achievement. Together with this, a part of elements, including fluorine, is concentrated in the solution and becomes redundant elements. As calcium is connected by calcite, fluorine is concentrated in thermal waters quite long and, only after achieving the equilibrium with fluorite, precipitates from solution in the relevant form.

Key words:

Nitric thermal waters, thermodynamic equilibrium, redundant elements, hydrogeochemistry of fluorine, water–rock system evolution.

The research was financially supported by the RSF grant no. 17–17–01158.

REFERENCES

- Baskov E.A., Surikov S.N. *Gidrotermy zemli* [Hydrotherms of the earth]. Leningrad, Nedra Publ., 1989. 245 p.
- Ármansson H. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 66, pp. 14–64.
- Kaasalainen H., Stefánsson A., Giroude N., Arnórsson S. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 62, pp. 207–223.
- Tardani D., Reich M., Deditius A.P., Chryssoulis S., Sánchez-Alfaro P., Wrage J., Roberts M.P. Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: a link between pyrite fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 204, pp. 179–204.
- Mottl M.J., Seewald J.S., Whet C.G., Tivey M.K., Michael P.J., Proskurowski G., McCollom T.M., Reeves E., Sharkey J., You C.-F., Chan L.-H., Pichler T. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, Iss. 4, pp. 1013–1038.
- Barabanov L.N., Disler V.N. *Azotnye termy SSSR* [Nitric hydrotherms in the USSR]. Moscow, Geominvod Publ., 1968. 120 p.
- Gemici U., Filiz S. Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2001, vol. 110, pp. 171–187.
- Lomonosov I.S. *Geokhimiya i formirovanie sovremennykh gidroterm Baykalskoy riftovoy zony* [Geochemistry and Formation of Present-Day Hydrotherms in the Baikal Rift Zone]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1974. 168 p.
- Kraynov S.R., Ryzhenko V.M., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 672 p.
- Alçiçek H., Bülbül A., Alçiçek M. C. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, vol. 309, pp. 118–138.
- Chudaev O.V. *Sostav i usloviya obrazovaniya sovremennykh gidrotermalnykh sistem Dalnego Vostoka Rossii* [Composition and formation conditions of present-day hydrothermal systems in the Russian Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2003. 16 p.
- Lunina O.V., Gladkov A.S., Nevedrova N.N. *Riftovye vpadiny pribaykalya: tektonicheskoe stroenie i istoriya razvitiya* [Rift basins in Cisbaikalia: Tectonic Structure and Evolution]. Novosibirsk, Geo Publ., 2009. 316 p.
- Ulzetueva I.D., Khakhinov V.V. *Gidrokhimicheskaya kharakteristika mineralnykh istochnikov yugo-zapadnogo zabaykalya* [Hydrochemical characteristic of mineral springs in Southwestern Transbaikalia]. *Vodnye resursy*, 2011, vol. 38, Iss. 5, pp. 585–592.
- Plyusnin A.M., Zamana L.V., Shvartsev S. L., Tokarenko O.G., Chernyavskii M.K. Hydrogeochemical peculiarities of the composition of nitric thermal waters in the Baikal rift zone. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, Iss. 5, pp. 647–664. In Rus.
- Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G. Equilibrium of nitrogen – rich spring waters of the Baikal rift zone with host rock minerals as a basis for determining mechanisms of their formation. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 8, pp. 713–725.

16. Das D.K. Incidence of high fluoride in deep groundwater in Betwa basin, Madhya Pradesh, Central India. *Records of the Geological Survey of India*, 1985, vol. 116, no. 2, pp. 23–30.
17. Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 16, pp. 4476–4489.
18. Seelig U., Bucher K. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, no. 9, pp. 2581–2595.
19. Zamana L.V. Ftor v azotnykh termakh Zabaykalya [Fluorine in the nitric thermal waters of Transbaikalia]. *Russian Geology and Geophysics*, 2000, vol. 41, Iss. 11, pp. 1575–1581.
20. Kokubu N. Fluorine content in natural waters. *Bull. Univ. Elec. Commun.*, 1988, vol. 1, no. 1, pp. 173–177.
21. Tatarinov A.V., Yalovik L.I., Kashkak E.S., Danilova E.V., Khromova E.A., Khakhinov V.V., Namsaraev B.B. Mineralogical and geochemical features of bacterial mats and travertines of the Khoito-Gol thermal spring (East Sayan). *Russian Geology and geophysics*, 2017, vol. 58, Iss. 1, pp. 47–58. In Rus.
22. Tatarinov A.A., Yalovik L.I., Kanakin S.V., Shumilova T.G. Gas-oil fluids in the formation of travertines in the Baikal rift zone. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, Iss. 1, pp. 686–689. In Rus.
23. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, Iss. 13, pp. 1285–1398.
24. Shvartsev S.L. Geologicheskaya Sistema «voda–poroda» [Water–rock geological system]. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 1997, vol. 6, pp. 518–524.
25. Plyusnin A.M., Chernyavskii M.K., Posokhov V.F. Formation conditions of hydrotherms in the Barguzin basin, Cisbaikalia, from data of trace-element and isotopic compositions. *Geochemistry*, 2008, no. 10, pp. 1063–1072.
26. Zamana L.V. O proiskhozhdenii sulfatnogo sostava azotnykh term Baykalskoy riftovoy zony [Origin of sulfate composition of nitric thermal waters in the Baikal rift zone]. *Doklady Earth Sciences*, 2000, vol. 372, pp. 721–723.
27. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, minerals, and equilibria*. New York, Harper and Row, 1965. 368 p.
28. Tokarenko O.G., Zippa E.V. Modeling results of calcium-containing minerals precipitation in the alkaline hydrotherms of Baikal rift zone: calcite and dolomite. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, 6 p.
29. Zamana L.V. Kaltsiyye mineralnye ravnovesiya azotnykh term Baykalskoy riftovoy zony [Calcium mineral equilibria of nitrogen-bearing springs of the rift zone of Lake Baikal]. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, Iss. 11, pp. 1059–1064.
30. Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 2002, vol. 66, pp. 689–708.
31. Helmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, vol. 30, pp. 192–197.
32. Fu Q., Konishi H., Xu H., Seyfried Jr. W.E., Zhu C. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200 °C and 300 bars. *Chem. Geo.*, 2009, vol. 258, no. 3–4, pp. 125–135.
33. Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 73, pp. 169–177.
34. Shvartsev S.L. Interaction of water with aluminosilicate rocks. Review. *Soviet Geology and Geophysics*, 1991, vol. 32, Iss. 12, pp. 13–37.
35. Shvartsev S.L. The internal evolution of the water-rock geological system. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 134–142.
36. Shvartsev S.L., Wang Y.G. Geochemistry of sodic waters in the Datong intermountain basin, Shanxi Province, northwestern China. *Geochemistry International*, 2006, vol. 44, Iss. 10, pp. 1015–1026.
37. Bulnaev K.B. Geokhimicheskie aspekty eksperimentalnogo flyuoritobrazovaniya [Geochemical aspects of experimental fluorite formation]. *Geology of Ore Deposits*, 1992, vol. 5, pp. 57–72.
38. Krauskopf K.B. *Source rocks for metal-bearing fluids in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Ed. by H.L. Barnes. New York, Holt-Rinehart and Winston, 1967. pp. 1–33.
39. Krupenin M.T., Prochaska W., Ronkin Yu.L. Stages of fluorite development in the Suran deposit (Bashkirian Meganticlinorium, Russia) according to the study of REE, fluid inclusions and Sr-Nd systematics. *Lithosphere*, 2012, no. 5, pp. 126–144. In Rus.
40. Tsurumaki M., Sakuramoto Y. Origin of high content of fluorines in groundwaters of region Kinki, Japan. *Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences*, 1985, vol. 27, Iss. 1, pp. 1–16.
41. Jacks G., Bhattacharya P., Chaudhary V., Singh K.P. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry*, 2005, vol. 20, Iss. 2, pp. 221–228.
42. Abe K. Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture. *Japan. Bull. of the Geol. Sur. of Jap.*, 1986, vol. 37, no. 9, pp. 479–489.
43. Gupta S.K., Despande R.D., Agarwal M., Raval B.R. Origin of high fluorine in groundwater in the North Gujarat – Cambay region, India. *Hydrogeology Journal*, 2005, vol. 13, Iss. 4, pp. 596–605.
44. Kruni O., Parli S., Polomi D., Jovanovi M., Eri S. Origin of fluorine in mineral waters of bujanovac Valley (Serbia, Europe). *Geochemistry*, 2013, vol. 51, Iss. 3, pp. 205–220.
45. Regenspurg S., Feldbusch E., Norden B., Tichomirow M. Fluid-rock interactions in a geothermal rotliedgen/permo-carboniferous reservoir (North German Basin). *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 69, pp. 12–27.
46. Shvartsev S.L. Ore generating processes in the evolution of the water–rock system. *Geology of Ore deposits*, 1994, vol. 36, Iss. 3, pp. 261–270.
47. Shvartsev S.L. Self-organizing abiogenic dissipative structures in the geologic history of the earth. *Earth Sci. Frontiers*, 2009, vol. 16, no. 6, pp. 257–275.
48. Edmunds W.M., Darling W.G., Purtschert R., Alvarado José A.C. Noble gas, CFC and other geochemical evidence for the age and origin of the bath thermal waters, UK. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 40, pp. 155–163.
49. Vernadskiy V.I. *Istoriya prirodnykh vod* [The history of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 751 p.
50. Shvartsev S.L. Where did global evolution begin? *Her. Russ. Acad. of Sci.*, 2010, vol. 80, no. 2, pp. 173–182.

Received: 10 November 2017.

Information about the authors

Stepan L. Shvartsev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; chief researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.