

**MODELING THE FORMATION OF FLUORIDE NITROGEN-RICH HOT SPRINGS
IN THE WATER – CRYSTALLINE ROCK SYSTEM****S.Kh. Pavlov¹, K.V. Chudnenko², A.V. Khromov³**¹ Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS, Irkutsk, Russia² A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of RAS, Irkutsk, Russia³ Branch of Joint-Stock Company RUSBURMASH, Irkutsk, Russia

ABSTRACT. Physicochemical interactions in the water – porphyrite system in conditions of formation of nitrogen-rich hot springs were studied using computer simulation. Compositions of model solutions during such interactions are determined by a combined influence of the compositions of primary and secondary rock minerals. In the investigated interaction range, the solution actively processes large quantities of the primary rock in favor of secondary minerals, while dissolved components are accumulated in small amounts in the solution itself, and therefore the salinity is low. The intervals of the formation of hydrosilicate, bicarbonate and sulfate sodium solutions are clearly distinguished in the process of irreversible hydrolytic transformation of porphyrite. In a certain range of interactions, the compositions of the model solutions are well comparable with the compositions of natural high-fluoride hot springs. Nitrogen-rich hot springs are strongly influenced by meteogenic factors detectable by detailed and/or sufficiently long-term observations. In deep and surface conditions, the model solutions and natural hot springs considerably differ in composition. Differences are hardly noticeable in the behavior of cations, fluorine, chlorine, and sulfates, but are strongly manifested in changes in the quantities of carbon and silicon compounds and transformations of their forms. These transformations explain the hitherto incomprehensibly different ratios of hydrocarbonate and carbonate ions and hydrosilicate ions and silicic acid both in different hydrothermal sources and in different analyses of hot springs in nature. The development of thermal waters in crystalline rocks is related to two types of heterogeneities that are typical for the development of geological bodies. The first heterogeneity is the disturbed continuity of rocks in fault zones of various orders, due to which groundwater can penetrate into these structures. The uneven distribution of anionic elements in space is another heterogeneity pre-determining the groundwater composition and, in particular, accumulation of fluorine, which is confirmed by the results of geological studies, as well as the study of the formation of high-fluoride groundwaters (including thermal water) in various geological structures.

KEYWORDS: nitrogen-rich hot springs; thermodynamic modeling; physicochemical interaction; compositions of model and natural solutions

RESEARCH ARTICLE

Received: October 26, 2019

Revised: December 24, 2019

Accepted: January 9, 2020

FOR CITATION: Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., Khromov A.V., 2020. Modeling the formation of fluoride nitrogen-rich hot springs in the water – crystalline rock system. *Geodynamics & Tectonophysics* 11 (2), 378–396. doi:10.5800/GT-2020-11-2-0481

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФТОРИДНЫХ АЗОТНЫХ ТЕРМ В СИСТЕМЕ «ВОДА – КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ПОРОДА»

С.Х. Павлов¹, К.В. Чудненко², А.В. Хромов³

¹ Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

² Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

³ Филиал АО «Русбурмаш», Иркутск, Россия

Аннотация. С помощью моделирования проведено исследование физико-химических взаимодействий в системе «вода – порфирит» в условиях формирования азотных терм. Состав модельного раствора в процессе взаимодействия определяется совокупным влиянием состава первичной породы и вторичных минеральных образований. В исследованном интервале взаимодействий раствор активно перерабатывает большие количества первичной породы в пользу вторичных минеральных образований, сам при этом накапливает мало растворенных компонентов и поэтому имеет низкую минерализацию. В процессе необратимой эволюции гидролитического преобразования порфирита отчетливо выделяются интервалы формирования раствора гидросиликатного, гидрокарбонатного и сульфатного натриевого состава. В определенном интервале взаимодействий состав модельных растворов хорошо сопоставим с составом природных терм с высоким содержанием фтора. Глубинные воды, к каковым относятся азотные термы, испытывают сильное влияние метеогенных факторов, которое можно выявить при детальном и/или достаточно продолжительном наблюдении. Состав модельных растворов и природных терм в глубинных и поверхностных условиях имеет существенные отличия. Они слабо заметны в поведении катионов, фтора, хлора и сульфатов и сильно проявляются в изменении количества и преобразовании форм соединений углерода и кремния. Эти трансформации объясняют непонятное до настоящего времени различное соотношение гидрокарбонатных и карбонатных ионов и гидросиликатного иона и кремниевой кислоты как в разных гидротермах, так и в разных анализах одного и того же проявления природных терм. Распространение термальных вод в кристаллических породах связано с двумя неоднородностями в развитии геологических тел. Первая неоднородность заключается в нарушении сплошности пород в местах развития разломов различного порядка, благодаря которому происходит распространение подземных вод в пространстве этих структур. Другая неоднородность, определяющая формирование состава подземных вод, и в частности накопление фтора, заключается в неравномерном распределении аниогенных элементов в пространстве геологических тел, что подтверждается результатами многочисленных геологических и геохимических исследований и данными изучения формирования подземных вод с высоким содержанием фтора, в том числе термальных, в различных геологических структурах.

Ключевые слова: азотные термы; термодинамическое моделирование; физико-химическое взаимодействие; состав модельных и природных растворов

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование минеральных вод – одно из наиболее проблемных направлений не только современной гидрогеологии и гидрогеохимии, но и геологии в целом. Этому направлению уделяют пристальное внимание многие исследователи как в нашей стране, так и за рубежом, потому что результаты изучения минеральных вод являются не только основанием для их использования для нужд бальнеологии, туризма и рекреационных целей. Они так же широко привлекаются для решения представительного круга задач, связанных с нефте-, газо-, соле-, рудообразованием, и применения гидрогеохимических геотермометров. Несмотря на заметные достижения в этой области, многие вопросы, связанные с происхождением ионно-солевого, микрокомпонентного, изотопного и газового состава не только метановых и углекислых, но и традиционно считающихся простыми азотных термальных вод, остро дискуссионны и активно обсуждаются.

Формированию азотных терм в зарубежной печати ежегодно посвящаются многие десятки публикаций, в которых, как и в отечественных исследованиях, четко выделяются два направления: наиболее многочисленное – традиционное, связанное с аддитивным накоплением фактического материала, полученного с помощью современных химико-аналитических, физико-химических и изотопных методов исследования, и более редкое – изучение физико-химических процессов в результате взаимодействий в системе «вода – порода – газ – органическое вещество» с помощью компьютерных технологий.

Процессы формирования состава модельных растворов в результате физико-химических взаимодействий воды с гранитом при высоких температурах и давлениях рассматриваются [Dolejs, Wagner, 2008], при изучении жильного гидротермального рудообразования [Borisov, 2000], в зоне замедленного и активного водообмена [Kraynov, Ryzhenko, 1997; Dutova et al., 2017] и

в условиях формирования азотных терм [Krainov, Ryzhenko, 1996; Ryzhenko, Krainov, 2003; Pavlov, Chudnenko, 2013a]. В последних работах показано, что растворы гранита, содержащего средние концентрации анионогенных летучих компонентов, имеют гидросиликатный натриевый состав в интервале развития системы, соответствующем характеристикам природных терм. Эти результаты убедительно подтверждаются данными изучения состава азотных термальных вод в ряде природных гидрогеохимических систем [Komlev, Prokopenko, 1935; Krainov et al., 2012; Tolstikhin, Posokhov, 1975], которые получены при нестандартном методическом подходе к их исследованию. Концентрации гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных ионов в растворах такого гранита, соответствующие их содержанию в природных термах, появляются лишь при высокой, редко встречающейся величине минерализации азотных термальных вод [Pavlov, Chudnenko, 2013a]. На основе этих данных сделан важный вывод о том, что различные типы природных азотных терм формируются в породах с содержанием летучих в концентрациях, превышающих их средние значения. Этот вывод подтвержден в работах [Pavlov, Chudnenko, 2013b; Pavlov et al., 2018] и согласуется с выводом, сделанным при изучении формирования фторидных азотных терм [Krainov, 1973; Krainov, Shvets, 1992; Krainov et al., 2012].

Среди большого количества современных публикаций, основанных на традиционных методах изучения азотных терм, вызывает интерес представительный ряд работ, раскрывающих различные стороны жизни гидротерм в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод [Arkhipov, 2009; Kulakov, 2011, 2014; Kulakov, Sidorenko, 2017; Chelnokov et al., 2014; Chudaev, Chudaeva, 2009] и в одной из крупнейших в мире провинций азотных терм – Байкальской рифтовой зоне [Plyusnin et al., 2013; Shvartsev, 2017; Shvartsev et al., 2015a, 2015b]. Следует отметить, что наиболее важными результатами перечисленных исследований являются установление в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод зонального строения гидрогеохимического разреза и выявление экзотического $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$ химического типа терм в Байкальской рифтовой зоне. Последнее, столь необычное, открытие в районе, где проводится длительное и достаточно успешное изучение азотных терм [Barabanov, Disler, 1968; Baskov, Klimov, 1963; Zamana, 2000; Zamana, Askarov, 2010; Lomonosov, 1974; Tkachuk et al., 1957; Tkachuk, Tolstikhin, 1961; Troshin, Lomonosov, 2005; Troshin et al., 2008; Wang et al., 1995], привлекает особенно пристальное внимание и послужило причиной проведения исследования этого важного вопроса.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты моделирования физико-химических взаимодействий в системе «вода – гранит» в условиях формирования азотных терм [Pavlov, Chudnenko, 2013a, 2013b; Pavlov et al., 2018] показали, что получение модельных растворов, состав которых адекватен составу природных терм, требует использования образцов реальных

водовмещающих пород. В них должны быть определены все или, по крайней мере, основные анионогенные элементы. Такого соответствия можно добиться, если в состав первичной породы вводить или удалять из него необходимое количество проблемного элемента, что и предполагает эвристическая сторона данного метода исследований. Однако такой подход не всеми представителями традиционного направления воспринимается как правомочный, поэтому на данном этапе исследований мы старались найти природный образец, состав которого отвечает цели данного исследования. Исходя из поставленной задачи – проследить процесс формирования терм $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$ состава – нужна была порода с высоким содержанием фтора и углерода. Такой редкий (не в природе, а по полноте изучения) образец из дайковых образований регионального распространения в гранитном массиве, представленный альбитизированным плагиоклазовым порфиритом, был найден [Kozlova, Rybalova, 1965]. Химический состав этой породы приведен в табл. 1.

Исследование проводилось методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» [Karpov, 1981; Karpov et al., 1997] в его последней модификации [Chudnenko, 2010] в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–He–K–Mg–N–Na–Ne–P–S–Si–Ti–H–O. Термодинамическая система включает водную фазу (167 компонентов водного раствора, в том числе растворенные газы), газовую фазу (Ar, CO, CO₂, CH₄, H₂, He, H₂O, O₂, N, Ne, NH₃, H₂S, S₂, SO₂, SO₃) и более 80 минералов твердой фазы. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных [Berman, 1988; Holland, Powell, 1990; Johnson et al., 1992; Reid et al., 1977; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997]. Кремнекислота в растворе представлена в виде оксида кремния (SiO₂⁰) и иона метакремниевой кислоты (HSiO₃⁻), взятых из термодинамических баз данных [Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997].

Моделирование физико-химических процессов взаимодействия в системе «вода – порфирит» выполнено в закрытой к атмосфере системе в условиях, близких к формированию азотных терм при температуре 100 °C и давлении 250 бар [Barabanov, Disler, 1968]. Степень протекания гидрогеохимического процесса задавалась путем изменения величины отношения порода / вода (Т/Ж). В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось от 10⁻⁶ до 1 кг с шагом изменения показателя степени взаимодействия, равным 0.1. Для выяснения различий между результатами взаимодействия воды с породой в обстановке «in situ» и представлениями, полученными в результате анализа в нормальных условиях «in vitro», была использована резервуарная модель. С помощью этой модели раствор определенной минерализации и состава, отвечающих глубинной термодинамической обстановке, последовательно перемещался

Таблица 1. Химический состав порфирита [Kozlova, Rybalova, 1965]**Table 1.** Chemical composition of porphyrite [Kozlova, Rybalova, 1965]

Компонент	Мас. %	Компонент	Мас. %
SiO ₂	48.40	MnO	0.69
TiO ₂	1.40	P ₂ O ₅	0.71
Al ₂ O ₃	15.75	CO ₂	3.60
Fe ₂ O ₃	2.53	Cl	0.02
FeO	5.91	F	0.57
CaO	8.22	S	0.17
MgO	4.41	H ₂ O	1.88
K ₂ O	2.01	Сумма	100.86
Na ₂ O	4.59		

в поверхностные условия, закрытые к атмосфере и частично открытые к ней.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Поля развития вторичных минеральных фаз формируются в результате взаимодействия воды с порфиритом (рис. 1). Ход эволюционного развития гидрогеохимических характеристик раствора порфирита в зависимости от степени протекания гидрогеохимического

процесса (отношения порода / вода или твердое / жидкое) приводится на рис. 1 и 2. По мере увеличения количества взаимодействующей с водой породы растет минерализация и усиливаются щелочные и восстановительные свойства раствора. На конечных этапах взаимодействия минерализация достигает 2.2 г/кг Н₂O и формируется высокощелочная резко восстановительная геохимическая среда с pH = 8.7 и Eh = -423 мВ. Устойчивый и относительно равномерный рост минерализации сильно замедляется с появлением среди вторичных минералов альбита. На этом же рубеже начинают понижаться восстановительные и щелочные свойства раствора. Все эти характеристики также испытали изменение интенсивности роста, а pH и Eh, кроме того, претерпели изменение направления движения в момент появления среди вторичных минералов ломонтита.

Наименьшее содержание среди катионов имеет магний, который с появлением клинохлора раньше всех не только прекращает свой рост, но и выводится из раствора. Его содержание на всех этапах взаимодействия меньше минимального значения на оси концентраций на рис. 1. Невысоки также количества кальция. Наибольшие его значения едва превышают 1 мг/кг Н₂O. Повышение его концентрации на начальных этапах взаимодействия замедляется в связи с образованием фторапатита, маргарита и сфена, а появление ломонтита

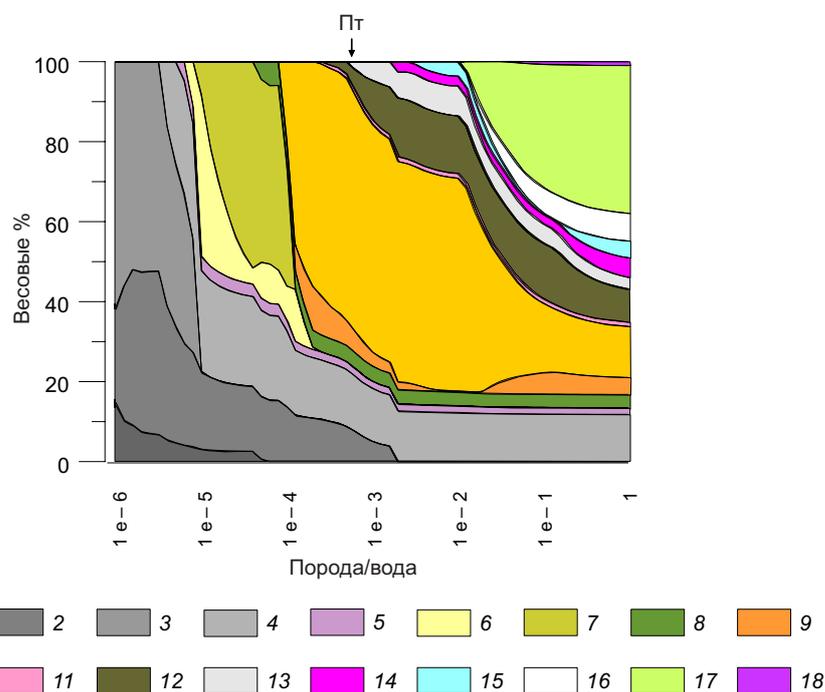


Рис. 1. Формирование вторичных минеральных образований в зависимости от степени взаимодействия в системе «вода – порфирит» при T=100 °C и P=250 бар.

1 – рутил; 2 – магнетит; 3 – гиббсит; 4 – клинохлор; 5 – фторапатит; 6 – каолинит; 7 – маргарит; 8 – сфен; 9 – мусковит; 10 – ломонтит; 11 – родохрозит; 12 – аннит; 13 – кварц; 14 – гематит; 15 – калиевый полевоый шпат; 16 – кальцит; 17 – альбит; 18 – флюорит. Пт – пирит.

Fig. 1. Secondary mineralization depending on the degree of interaction in the water – porphyrite system at T=100 °C and P=250 bar. 1 – rutile; 2 – magnetite; 3 – gibbsite; 4 – clinochlore; 5 – fluorapatite; 6 – kaolinite; 7 – margarite; 8 – sphene; 9 – muscovite; 10 – lomontite; 11 – rhodochrosite; 12 – annite; 13 – quartz; 14 – hematite; 15 – potassium feldspar; 16 – calcite; 17 – albite; 18 – fluorite. Пт – pyrite.

приводит к существенному уменьшению его количества в растворе, которое до конца взаимодействий сохраняется на низком уровне (рис. 1, 2). Содержание калия в рассматриваемом растворе более чем на порядок превышает концентрацию кальция. Первым барьером на пути его роста является мусковит, а затем аннит и калиевый полевой шпат. Эта ассоциация минералов удерживает его концентрацию на достаточно устойчивом низком уровне. В большом интервале взаимодействий нет геохимических барьеров у натрия, который равномерно увеличивает свою концентрацию до значительных величин и формирует раствор натриевого состава. Появление альбита резко прекращает его дальнейший рост и при этом в целом затормаживается повышение минерализации раствора (рис. 1, 2), который активно перерабатывает большие количества первичной породы в пользу вторичных минеральных образований, а сам при этом накапливает мало растворенных компонентов.

При большом содержании железа в породе (табл. 1) в растворе отсутствуют его аналитически определяемые концентрации. Все железо в данной системе активно концентрируется во вторичной твердой фазе в виде магнетита, аннита, пирита и гематита (см. рис. 1). Среди всех новообразованных минералов железа наименьший объем имеет пирит, что не отражается на диаграмме вторичных минеральных образований в данном масштабе. Момент его появления на рис. 1 показан стрелкой. Из элементов, входящих в состав аксессуарных минералов, в растворе не накапливаются ни фосфор,

ни марганец. Но если фосфор во всем интервале взаимодействий не появляется на уровне выше аналитически определяемых концентраций и аккумулируется в твердой фазе во фторапатите, то содержание марганца, присутствующего в форме простого иона и гидроксида, на начальных этапах взаимодействия довольно ощутимо и достигает 1 мг/кг H_2O (рис. 2). Однако с появлением среди вторичных минералов родохрозита его содержание быстро уменьшается и колеблется на уровне сотых долей мг/кг H_2O .

В довольно значительном интервале на начальных этапах взаимодействия формируется раствор гидросиликатно-гидрокарбонатного состава (рис. 3). Кремний в растворе присутствует в виде оксида и гидросиликатного иона, причем при низкой минерализации основным компонентом является оксид кремния. Равномерное его накопление в растворе начинает нарушаться при образовании клинохлора, каолинита, сфена, маргарита, но более ощутимо это проявляется при появлении в твердой фазе ломонтита и слюды. Однако в целом эти минералы не оказали существенного влияния на процесс накопления кремния в растворе. Это произошло с появлением среди вторичных минералов кварца, который резко стабилизировал накопление кремниевой кислоты на уровне чуть больше 50 мг/кг H_2O , в то время как интенсивность накопления гидросиликатного иона испытала едва заметное уменьшение. Концентрация гидросиликатного иона в растворе превысила 130 мг/кг H_2O на рубеже появления в твердой фазе альбита, после чего его содержание

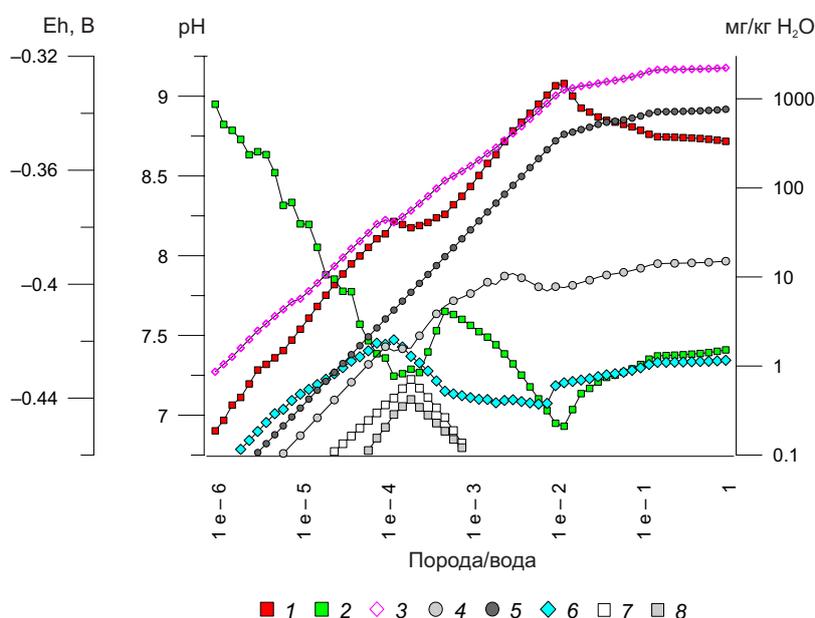


Рис. 2. Поведение катионов в системе «вода – порфирит» в зависимости от степени протекания гидрогеохимического процесса при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=250\text{ бар}$.

1 – pH; 2 – Eh; 3 – минерализация, мг/кг H_2O ; 4–8 – содержания компонентов в воде (мг/кг H_2O): 4 – K^+ , 5 – Na^+ , 6 – Ca^{2+} , 7 – Mn^{2+} , 8 – $MnOH^+$.

Fig. 2. The behavior of cations depending on the degree of interaction in the water – porphyrite system at $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=250\text{ бар}$. 1 – pH; 2 – Eh; 3 – TDS, mg/kg H_2O ; 4–8 – concentrations of components in water (mg/kg H_2O): 4 – K^+ , 5 – Na^+ , 6 – Ca^{2+} , 7 – Mn^{2+} , 8 – $MnOH^+$.

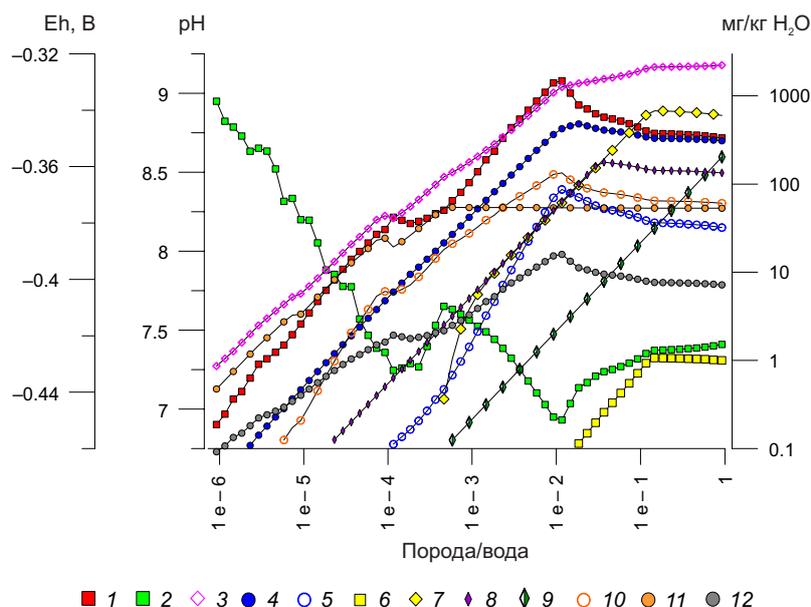


Рис. 3. Поведение анионов в системе «вода – порфирит» в зависимости от степени протекания гидрогеохимического процесса при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=250\text{ бар}$.

1 – pH; 2 – Eh; 3 – минерализация, мг/кг H_2O ; 4–12 – содержание компонентов в воде (мг/кг H_2O): 4 – HCO_3^- , 5 – CO_3^{2-} , 6 – HS^- , 7 – SO_4^{2-} , 8 – F^- , 9 – Cl^- , 10 – HSiO_3^- , 11 – SiO_2^0 , 12 – OH^- .

Fig. 3. The behavior of anions depending on the degree of interaction in the water – porphyrite system at $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=250\text{ бар}$.

1 – pH; 2 – Eh; 3 – TDS, mg/kg H_2O ; 4–12 – concentrations of components in water (mg/kg H_2O): 4 – HCO_3^- , 5 – CO_3^{2-} , 6 – HS^- , 7 – SO_4^{2-} , 8 – F^- , 9 – Cl^- , 10 – HSiO_3^- , 11 – SiO_2^0 , 12 – OH^- .

начало уменьшаться и стабилизировалось на уровне 60–70 мг/кг H_2O .

Содержание гидрокарбонатных ионов на первых этапах взаимодействия воды с порфиритом сопоставимо с количеством гидросиликатных ионов, однако после уменьшения интенсивности накопления последних в результате появления ломонтита и кварца становится преобладающим (см. рис. 1, 3). Кардинальное изменение в равномерном поступательном нарастании гидрокарбонатных и карбонатных ионов в растворе и начало их уменьшения связаны с появлением в твердой фазе кальцита. В растворе в весомых количествах представлена сера в виде гидросульфидного и сульфатного ионов (рис. 3). На начальных этапах взаимодействия доминирует гидросульфидный ион. Однако по мере развития системы и приближения к рубежу появления в твердой фазе пирита (см. рис. 1) активное развитие получает сульфатный ион, и с началом появления пирита содержание гидросульфидного иона начинает уменьшаться, а сульфатного иона – продолжает увеличиваться. Именно в этой области происходит изменение хода кривой окислительно-восстановительного потенциала в сторону увеличения восстановительных свойств раствора.

Фтор и хлор имеют сходное поведение в растворе, но отличаются количественным содержанием (рис. 3). Концентрация фтора более чем на два порядка выше, чем хлора. Однако, если у хлора происходит равномерное увеличение содержания во всем интервале взаимодействий, то фтор испытывает влияние геохимических

барьеров. Выпадение фторapatита на накоплении в растворе фтора сказывается слабо, а вот образование флюорита является определяющим. Его появление в твердой фазе приводит к уменьшению содержания фтора в растворе.

Примечательным является присутствие в растворе в заметном количестве гидроксид-иона (рис. 3). Его поведение подобно ходу изменения кислотно-щелочных условий раствора, и вместе они находятся в противофазе с ходом изменения его окислительно-восстановительного состояния. Содержание гидроксид-иона достигает максимума 16 мг/кг H_2O на границе появления альбита, после чего начинает уменьшаться.

В растворе присутствует представительный ряд комплексных соединений натрия (гидроксид, фторид, гидросиликат, сульфат), калия (сульфат), кальция (гидроксид, фторид, сульфат, карбонат, гидрокарбонат), а также алюминат (рис. 4) и рассмотренный выше гидроксид марганца (см. рис. 2). На первых этапах в растворе, наряду с гидроксидом марганца, доминирует алюминат, остальные комплексные соединения появляются позднее. Концентрации их невысокие. Содержание алюмината колеблется от 0.1 до 0.5 мг/кг H_2O , у остальных в основном увеличивается до определенной величины, после чего стабилизируется. Среди комплексных соединений натрия наименьшие значения (мг/кг H_2O) имеют гидроксид (0.3) и фторид (1.4), на 1–2 порядка выше содержание гидросиликата (33) и сульфата (42). Содержание сульфата калия достигает 2.2 мг/кг H_2O . Соединения кальция представлены

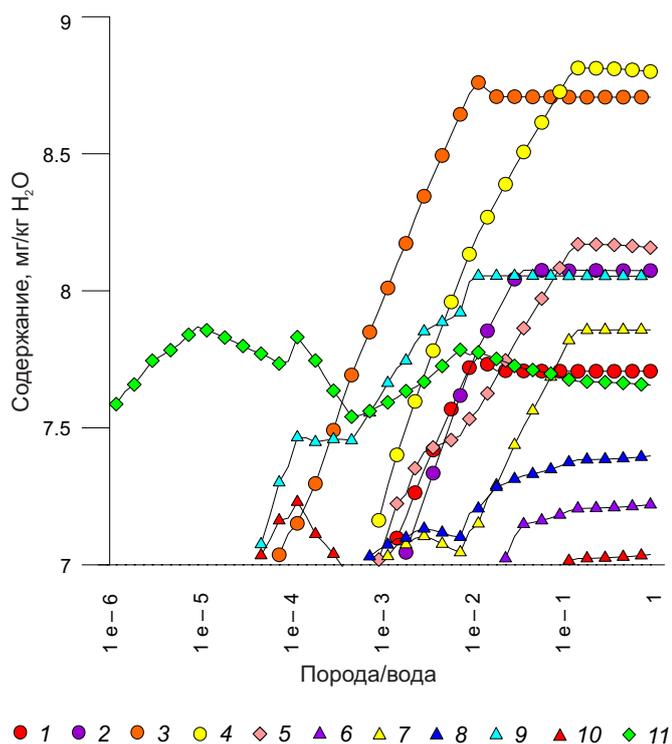


Рис. 4. Содержание комплексных соединений в модельном растворе системы «вода – порфирит» в зависимости от степени взаимодействия при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=250\text{ бар}$.

1 – NaOH; 2 – NaF; 3 – NaHSiO₃; 4 – NaSO₄⁻; 5 – KSO₄⁻; 6 – CaF⁺; 7 – CaSO₄; 8 – Ca(HCO₃)⁺; 9 – CaCO₃; 10 – CaOH⁺; 11 – AlO₂⁻.

Fig. 4. Concentrations of complex compounds in the model solution of the water – porphyrite system, depending on the degree of interaction at $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=250\text{ бар}$.

1 – NaOH; 2 – NaF; 3 – NaHSiO₃; 4 – NaSO₄⁻; 5 – KSO₄⁻; 6 – CaF⁺; 7 – CaSO₄; 8 – Ca(HCO₃)⁺; 9 – CaCO₃; 10 – CaOH⁺; 11 – AlO₂⁻.

(мг/кг H₂O): гидроксидом и фторидом (не превышают 0.03), гидрокарбонатами (0.06), сульфатами (0.5) и карбонатами (1.3). Таким образом, основные компоненты раствора представлены в форме простых ионов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В результате необратимого эволюционного развития системы «вода – порфирит» четко выделяются области преобладания гидросиликатного, гидрокарбонатного и сульфатного натриевого состава раствора (см. рис. 2, 3). В данной работе мы не анализируем весь спектр изменения состава раствора, это задача специального исследования. Тем не менее отметим, что поведение фтора в рассмотренном растворе, как и в растворе гранита [Pavlov, Chudnenko, 2013a, 2013b], отличается высокой устойчивостью к накоплению с увеличением степени взаимодействия до значений минерализации более 1.5 г/кг H₂O в отличие от его поведения в растворах карбонатных пород [Limantseva et al., 2007], где солёность раствора в этом интервале значений не влияет на его концентрацию. В соответствии с обозначенной выше целью рассмотрим те варианты расчета модельного раствора, минерализация и состав которых

соответствуют характеристикам природных гидротерм с высоким содержанием фтора, распространенных в кристаллических породах и выделенных в работе [Lomonosov, 1974] в кульдурский тип.

В табл. 2 рассмотрены составы модельного раствора и термальных вод, распространенных в кристаллических породах главным образом Байкальской рифтовой зоны, а также горных сооружений Алтая, Памира, Тянь-Шаня, Дальнего Востока и Монголии. В ней представлены четыре варианта результатов расчета физико-химических взаимодействий воды с порфиритом, в растворе которых общее количество растворенных веществ охватывает интервал изменения минерализации рассматриваемых природных терм. Модельные растворы и природные термы расположены в порядке возрастания минерализации. Четко видно, что при устойчивом и относительно равномерном увеличении минерализации от 200 до более 600 мг/кг H₂O остальные характеристики природных терм подвержены колебаниям и некоторые – довольно существенным. В первую очередь это относится к температуре, которая в менее минерализованных водах может быть гораздо выше, чем в водах с большей минерализацией.

Содержание калия в модельном растворе устойчивое и достаточно высокое. В природных термах оно изменяется в широком интервале и при преобладающе низких значениях, тем не менее в некоторых случаях приближается к содержанию калия в модельном растворе и даже превышает его. Важно то, что его высокие значения, как и в модельном растворе, не обусловлены величиной минерализации и отмечаются в гораздо менее минерализованных водах. Поведение натрия, напротив, и в модельном растворе, и в природных термах напрямую связано с количеством растворенных веществ и достигает максимальных значений в более минерализованных водах. Во многих термах количество магния не определяется аналитическими методами, что соответствует его значениям в модельном растворе. Его присутствие чаще всего ниже и редко превышает первые мг/кг H₂O. Содержание кальция в термальных водах выше, чем в модельном растворе, но в целом низкое, хотя в отдельных случаях может достигать первых десятков мг/кг H₂O, причем, что важно, в термах с низкой минерализацией. На причине этого остановимся чуть позже.

Поведение гидрокарбонатных и карбонатных ионов в целом соответствует направлению изменения минерализации природных терм (табл. 2). Суммарное содержание этих ионов часто приближается к их количеству в модельном растворе. Однако в отличие от модельного раствора, где количество гидрокарбонатных ионов всегда доминирует, в природных термах довольно часто карбонатные ионы составляют весомую долю, а иногда приближаются к величине содержания гидрокарбонатных ионов и даже превышают ее. Концентрация сульфатных ионов в природных термах в основном превышает, и значительно, их содержание в модельном растворе. Тем не менее имеются, хотя и единичные,

Таблица 2. Состав природных высокофтористых азотных термальных вод и вариантов расчета модельного раствора порфирита
Table 2. Compositions of natural high-fluoride nitrogen-rich thermal waters, and calculation options for a model solution of porphyrite

Водопункт или величина отношения порода/вода	Характеристики и компоненты, мг/л															
	Т °С	pH	Минерализация	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	HS ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	HSiO ₃ ⁻	SiO ₂	OH ⁻
Сухой Ключ [Krainov, 1973]	28	8.5	200	–	63	4	0	32	25	–	28	9	15	–	20	–
Белокуриха [Barabanov, Disler, 1968]	42	9.3	313	2	89	3	0.3	54	6	0	67	16	18	10	46	1.3
Муяканский [Lomonosov, 1974]	57	7.2	322	2	59	24	2.4	101	7	0.86	50	11	20	–	53	–
Порода/вода=2.4·10⁻³	100	8.7	341	10	85	0.4	0	102	7	0.05	12	0.5	13	54	54	6
Токуз-Булак [Krainov, 1973]	70	8.0	350	–	98	3	0	46	27	–	81	5	20	–	–	–
Хужиртэ [Krainov, 1973]	42	9.0	350	–	59	0	0	27	51	–	39	18	27	–	130	–
Хужиртэ [Speizer, 1992]	53	8.6	394	4	98	2	0	100	20	11.9	32	7	14	21	84	–
Кульдур [Kiryukhin, Reznikov, 1962]	74	9.5	382	2	95	1	0	70	5	–	22	32	18	54	70	–
Большереченский [Lomonosov, 1974]	74	10.2	389	3	106	2	2	43	37	3	128	2	16	–	47	–
Уш-Белдир [Krainov, 1973]	70	7.8	394	11	105	3	0	120	–	–	80	8	18	–	60	–
Уш-Белдир [Barabanov, Disler, 1968]	84	9.6	398	6	84	1	0	12	63	20	35	3	10	22	95	0.5
Уш-Белдир [Lomonosov, 1974]	84	8.4	468	7	100	1	8	24	72	17	83	26	8	–	127	–
Сеюйский [Lomonosov, 1974]	52	7.8	409	1	109	3	1	116	6	1.7	70	15	20	–	64	–
Порода/вода=3.04·10⁻³	100	8.8	409	11	107	0.4	0	127	11	0.03	16	0.6	16	64	54	8
Ходжа-Обигарм [Krainov, 1973]	90	8.8	450	–	124	5	1	100	8	–	55	45	26	–	90	–
Умхейский [Lomonosov, 1974]	46	7.6	451	3	124	6	7	58	51	31	104	14	14	–	71	–
Баунтовский [Lomonosov, 1974]	53	8.5	475	3	151	5	2	140	3	15	51	25	24	–	65	–
Порода/вода=3.85·10⁻³	100	8.8	490	10	134	0.4	0	157	15	0.04	20	0.8	20	73	54	9
Ходжа-Обигарм [Barabanov, Disler, 1968]	94	9.0	491	5	116	5	0.6	98	24	5.2	36	46	15	3	134	–
Давшинский [Lomonosov, 1974]	45	7.2	509	6	141	15	0.7	46	15	0	196	36	14	–	39	–
Могойский [Plyusnin et al., 2013]	84	8.9	510	4	128	2	0.1	180	15	–	33	24	25	–	99	–
Ципинский [Lomonosov, 1974]	81	9.3	544	4	157	6	2	171	30	0,26	41	9	26	–	91	–
Бусанский [Plyusnin et al., 2013]	55	8.7	542	2	145	3	0.1	250	8	–	20	32	22	–	60	–
Бусанский [Lomonosov, 1974]	48	9.1	585	3	153	6	1.7	259	21	0.06	25	36	24	–	54	–
Порода/вода=4.87·10⁻³	100	8.9	593	9	169	0.4	0	195	22	0.04	25	1	25	8.3	54	10
Шуриндинский [Lomonosov, 1974]	67	8.5	633	5	169	11	1.6	171	6	0.01	170	5	21	–	71	–
Шуриндинский [Plyusnin et al., 2013]	71	8.9	639	4	179	6	0.2	143	9	–	175	62	19	–	62	–

пробы терм, в которых содержание сульфатов соответствует их величине в модельном растворе. Как высокие, так и низкие значения сульфатных ионов отмечаются в термах с повышенной и пониженной температурой вне зависимости от величины минерализации. В модельном растворе гидросульфидный ион присутствует в незначительном количестве. В природных термах его содержание изменяется на несколько порядков, от значений меньших, чем в модельном растворе, до более 30 мг/кг H_2O .

Содержание иона хлора в термальных водах изменяется от 2 до 46 мг/л, и в модельном растворе его величина, равная 1 мг/кг H_2O , близка к минимальному значению в природных термах. Как и у сульфатных ионов, в его поведении нет зависимости от минерализации: низкие значения свойственны термам повышенной солености и достаточно высокие величины встречаются в водах слабоминерализованных. Другой галоген – предмет более пристального нашего внимания – фтор, содержится в повышенных концентрациях как в модельном растворе на различных стадиях развития, так и в природных гидротермах. Крайние значения изменения его содержания очень близки, но в модельном растворе его количество закономерно увеличивается с ростом минерализации от 13 до 25, а в термальных водах колеблется от 14 до 27 мг/кг H_2O . Очень высокие концентрации фтора присутствуют и в термах с низкой минерализацией. Содержание фтора в термальных водах, так же как у сульфатных и хлоридных ионов, не имеет выраженной связи ни с температурой, ни с минерализацией.

Кремний в модельном растворе в рассматриваемом интервале протекания гидрогеохимического процесса устойчиво увеличивает свою концентрацию с ростом минерализации. Представлен он гидросиликатным ионом и кремниевой кислотой сначала в равных количествах, а затем содержание гидросиликатного иона увеличивается, а концентрация кремнекислоты сохраняется на одном уровне. В рассмотренных нами природных термах имеется всего лишь четыре определения гидросиликатного иона. Суммарное содержание обеих форм кремния или высокие значения кремнекислоты в природных термах близки или равны суммарному содержанию форм кремния в модельных растворах. В рассматриваемых модельных растворах в ощутимых количествах присутствует гидроксид-ион, содержание которого увеличивается с увеличением объема провазимодействовавшей с водой породы. В рассматриваемых пробах природных терм гидроксид-ион присутствует в очень низких концентрациях и определение его проведено только в двух случаях. Однако знакомство с фоновыми результатами специализированных исследований показывает, что гидроксид-ион присутствует в термальных водах.

По некоторым водопунктам рассматриваются два-три анализа проб, отобранных различными исследователями в разное время (табл. 2). По таким термам, как Ципинский, или Могойский (разные названия одного

водопункта у разных авторов), Бусанский и Шуридинский источники, особых различий нет. По другим же, таким как Хужиртэ, Уш-Белдир и Ходжа-Обигарм, отмечаются существенные колебания некоторых характеристик. Одной из причин этих различий является опробование разных типов водопунктов, как например в Хужиртэ и Уш-Белдире, когда в одном случае был опробован родник, а в другом представлен результат опробования скважины. С увеличением глубины опробования повысились температура и минерализация, но при этом почти вдвое уменьшилось содержание фтора. С такой же интенсивностью изменилось содержание фтора и в Ходже-Обигарме. Первое и наиболее простое объяснение такого резкого колебания его концентрации связывают обычно с возможной ошибкой анализа и исключают такой результат из дальнейшего рассмотрения. Однако как отбор проб, так и выполнение определений фтора исследователями высокого уровня, специально занимающимися этим вопросом, а главное результаты эпизодических наблюдений и мониторинга на других проявлениях азотных терм дают основание считать эти изменения не ошибочными, а обусловленными природными и техногенными процессами.

Результаты наблюдений за родником и двумя скважинами термальных вод в течение достаточно продолжительных периодов времени (табл. 3) показывают следующее. В отличие от терм пиренейского типа, имеющих высокую степень зарегулированности стоковых характеристик и стабильность температуры и химического состава в условиях естественного режима, приведших в свое время Э. Зюсса к выводу об их ювенильном происхождении [Suess, 1902], данные термы испытывают ярко выраженное влияние метеогенных и техногенных факторов.

Наиболее сильное колебание температуры отмечается на Котельниковском источнике (табл. 3), который находится в непосредственной близости от берега Байкала. Проба воды с наиболее низкой температурой, а также малыми содержаниями компонентов состава не является недостоверной или результатом ошибок, на что обычно указывают некоторые исследователи. Это следствие того, что она отобрана в момент, когда гидрогеодинамические условия этого термопроявления подверглись сильному изменению, связанному с завершением устойчивого многолетнего подъема уровня озера в результате наполнения Иркутского водохранилища, что, к сожалению, совершенно не принимается во внимание. Очевидно, в этот период сильно понизилась не только температура, но и минерализация и концентрация компонентов состава терм.

Таким образом, аномально низкое содержание фтора в Котельниковском источнике, равное 1.6 мг/л, связано с изменением гидрогеодинамических, а следовательно, и гидрогеохимических условий вследствие устойчивого многолетнего подъема уровня воды в озере. Аномально высокое значение фтора в этом источнике, равное 40 мг/л, приводится в работе [Lomonosov, 1974, табл. 2, № 36а] и заимствовано у другого автора,

Таблица 3. Химический состав высокофтористых азотных терм Байкальской рифтовой зоны и модельного раствора порфирита
Table 3. Chemical compositions of high-fluoride nitrogen-rich hot springs in the Baikal rift zone and the model solution of porphyrite

Компоненты, мг/л	Котельниковское термопроявление												Термопроявление Солнечная, скважина					Модельные растворы		
	родник							скважина					скважина							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	[Frank-Kamenetsky, 1934]	[Ткачук et al., 1957]	1963 [Barabanov, Disler, 1968]	27.08.63 [Lomonosov, 1974]	23.07.65 [Lomonosov, 1974]	31.08.71 [Lomonosov, 1974]	18.09.88*	30.09.87*	29.06.88*	18.09.88*	05.03.89*	14.06.89*	17.02.90*	26.07.90*	18.09.90*	06.03.91*	[Plyusnin et al., 2013]	T=100 °C, P=250 бар	T=25 °C, P=1 бар	T=25 °C, P=1 бар**
K ⁺	31.3	-	2.6	4.7	3.7	3.8	3.5	3.5	3.5	3.1	3.5	3.3	4	4	3.9	3.9	0.3	10.9	10.8	10.8
Na ⁺	85.8	107	47.8	50.3	111	72.8	75	76.7	77.5	80	79	75	98.3	100	88.7	94.1	144	107	107	107
Ca ²⁺	3	7.8	5.1	5.2	4.2	1.8	3.2	1.5	2	1.8	1.8	2	1.6	1.8	2	2	0.5	0.4	0.4	0.4
Mg ²⁺	0.6	0.01	1.3	0.38	2.2	1.5	0.4	0.7	0	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0.3	0	0	0
F ⁻	-	-	1.6	-	20.1	40	11.3	25	21	20.6	19	18	18.4	16	15.2	15.2	46.8	15.9	15.9	15.9
Cl ⁻	16.2	56.8	9.1	12.3	14.2	5.9	11.7	14.3	2.1	2.1	2.1	2.8	21.3	19.9	20.6	20.2	19.9	0.6	0.6	0.6
SO ₄ ²⁻	36.2	83.9	32.1	31.1	40.3	21.8	18	18	20	28.5	14	25	42.8	45.3	48.6	54.3	44.6	15.6	15.6	15.6
HCO ₃ ⁻	76.3	86.7	97.6	97.6	73.2	6.1	15.9	14.6	6.1	3.7	0	3.7	2.4	6.1	100	0.01	56.4	127	80.6	161
CO ₃ ²⁻	21	-	-	-	54	30	42	50.4	54	51.6	57.6	55.2	64.8	48	6	60	79.5	10.6	55.9	28
HSiO ₃ ⁻	59.7	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63.6	26.0	7
SiO ₂ ⁰	64	-	60	61.7	86.6	72	88.8	77.5	71.6	108	74	79	93.6	125	88.3	85.6	105	54.1	60.0	6
Минерализация	394	406	257	263	408	256	270	287	275	318	261	281	347	366	373	335	505	410	326	356
pH	-	-	6.57	7.4	7.4	9.0	9.1	9.42	9.05	8.95	9.3	9.45	9.55	9.55	8.15	9.6	10.1	8.78	10.1	9.5
T _{H2O} , °C	71	62	36	50	64	48.5	64	81	81	81	81	81	48	49.5	50	48.5	51.6	100	25	25

Примечание. "-" – не определялось; 0 – отсутствует; * – ИЗК СО РАН; ** – система, открытая к атмосфере.

Note: "-" – not determined; 0 – absent; * – IEC SB RAS; ** – system open to atmosphere.

является ошибочным. Приведенный результат не соответствует указанному в первоисточнике, находящемуся в фондовых материалах ИЭК СО РАН и равному 25 мг/л. Сейчас невозможно установить, как возникла эта ошибка, но достоверно известно то, что автор крупного обобщения по гидротермам Байкальской рифтовой зоны [Lomonosov, 1974] не считал эту величину реальной и даже не обращался к ней в своей работе. При характеристике терм кульдурского типа и рассмотрении условий их формирования максимальная величина фтора И.С. Ломоносовым оценивается в 26.4 мг/л для Ципинского (Могойского) источника, которой он и оперирует в работе [Lomonosov, 1974, с. 33, 34, 78]. В Котельниковской скважине глубиной 44 м, где, включая и родник, проводились систематические наблюдения, этот компонент более устойчив, но изменяется значительно, от 18 до 25 мг/л, под влиянием колебаний уровня воды в озере (табл. 3). Средняя величина между этими значениями фтора определена и в недавней работе [Sklyarov et al., 2015]. В роднике, более подверженном влиянию колебаний уровня воды в озере, в этот период содержание фтора понижалось до 11 мг/л, почти вдвое ниже ранее установленной максимальной величины.

Два аномально высоких значения фтора для терм Байкальской рифтовой зоны приведены в работах [Plyusnin et al., 2013; Shvartsev, 2017; Shvartsev et al., 2015a, 2015b]. Для Котельниковского источника результат взят из работы [Lomonosov, 1974], и, как было показано выше, он не соответствует действительности. Второе значение – 46.8 мг/л – приводится для воды из скважины в долине р. Гоуджекит в п. Солнечная. Однако достоверность этого результата также весьма проблематична. Достаточно представительный временной ряд режимных наблюдений свидетельствует об устойчивости содержания фтора в этом термопроявлении на уровне 15–18 мг/л (табл. 3).

Интересные соотношения между доминированием гидрокарбонатных и карбонатных ионов, которые были отмечены выше в различных термах (см. табл. 2), также проявляются в разных пробах, но уже из одного источника (табл. 3). Это является явным свидетельством не результата формирования состава терм, а условий и особенностей отбора проб и проведения их анализа. Не меньший интерес представляет поведение кремния. Из первого анализа (табл. 3) видно, что общая концентрация кремнекислоты равна 120 мг/л, из которых почти половина приходится на гидросиликатный ион. В третьей пробе, с низкой температурой, малой минерализацией и самым низким содержанием фтора, которая была отобрана в период сильной деформации гидродинамического поля в результате постоянного многолетнего повышения уровня воды в Байкале, гидросиликатный ион не определен, в остальных анализах он и не определялся. Между тем результаты специальных исследований азотных терм на курорте Кульдур [Bogatkov, 1962] и на юге Дальнего Востока [Kiryukhin, Reznikov, 1962] свидетельствуют о том, что гидросиликатный ион в них присутствует и

его содержание может даже превышать концентрацию недиссоциированных молекул кремниевой кислоты. Что же касается гидрокарбонатных и карбонатных ионов, то их соотношение и общее содержание в термах Дальнего Востока сходны с другими природными термами (см. табл. 2 и 3).

Содержания хлора и сульфатов на Котельниковском термопроявлении, как в роднике, так и в скважине, подвержены значительным изменениям (табл. 3). На термопроявлении Солнечная поведение этих компонентов и фтора в годичном цикле наблюдений отличается достаточной стабильностью, которая первоначально нами связывалась с его расположением вдали от озера, в горной части байкальского обрамления [Pavlov, Chudnenko, 2015]. Однако продолжительный, тринадцатилетний, мониторинг, проведенный с 2004 по 2017 год, выявил изменение минерализации и состава этой термальной воды в широком интервале значений (рис. 5). Происходят весьма существенные изменения (мг/л): минерализации 340–480; K^+ – 2.8–5.4; Na^+ – 80–136; HCO_3^- – 35–111; CO_3^{2-} – 12–72; F^- – 13–30; Cl^- – 3–25; SO_4^{2-} – 25–70; SiO_2 – 49–130. Низкие концентрации свойственны щелочным землям. Содержание магния изменяется от неулавливаемых значений до десятых долей мг/л и кальция от следовых – до десятых долей и первых мг/л и в двух случаях достигают 8 и 16 мг/л. Появление высоких концентраций кальция в продолжительном ряду наблюдений, как и отмеченные выше сходные одиночные результаты (см. табл. 2), относится к крайне важным результатам наблюдений. Они свидетельствуют об участии в составе азотных терм подземных вод зоны интенсивного водообмена, сохранивших в своем составе свободную углекислоту. Как показано в работе [Pavlov, Chudnenko, 2018], это единственный компонент, способный удерживать в растворе данной части гидрогеологического разреза щелочные земли и добавлять в него гидрокарбонатные ионы из внешнего, по отношению к системе «вода – порода», источника.

Результаты проведенных расчетов состава раствора, получающегося при взаимодействии воды с порфиритом в глубинных условиях формирования азотных терм, свидетельствуют о значительном его изменении при переходе в нормальные условия. Результат (18) соответствует раствору, полученному при взаимодействии воды с порфиритом в глубинных условиях, закрытых к атмосфере, при температуре 100 °С и давлении 250 бар (табл. 3), затем этот раствор перемещен в нормальные условия, закрытые к атмосфере, с температурой 25 °С и давлением 1 бар (табл. 3, результат 19), и, наконец, раствор из глубинных условий перемещен в поверхностные, частично открытые к атмосфере (табл. 3, результат 20).

Катионы, фтор, хлор и сульфаты и в глубинных условиях, и в поверхностных ведут себя одинаково, проявляя высокую степень устойчивости. А вот соединения углерода и кремния претерпевают глубокую трансформацию. В глубинных условиях резко доминируют гидрокарбонатные ионы и достаточно близкие значения

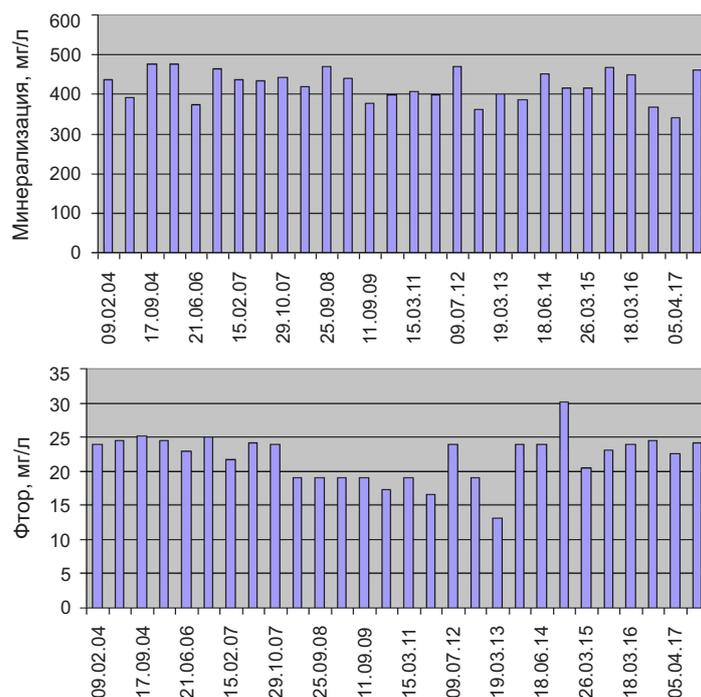


Рис. 5. Изменение минерализации и концентрации фтора во времени на термопроявлении Солнечная (по материалам ООО «Недра-Геомониторинг»).

Fig. 5. Changes in mineralization and fluorine concentration over time at the Solnechnaya hot spring (based on materials of Nedra-Geomonitring LLC).

имеют гидросиликатный ион и кремниевая кислота. В растворе, помещенном в нормальные условия, закрытые к атмосфере, происходит перераспределение углерода внутри раствора за счет уменьшения гидрокарбонатных и увеличения карбонатных ионов до значений, сопоставимых с гидрокарбонатными. В поверхностных условиях содержание гидросиликатного иона значительно уменьшается, при этом большая часть кремния удаляется из раствора в осадок в форме оксида и часть переходит в состав кремниевой кислоты. Еще более значительные преобразования состава происходят, когда раствор попадает в нормальные условия, открытые к атмосфере. Основная масса кремния переходит в твердую фазу, и в растворе он остается в незначительном количестве. В растворе, открытом к атмосфере, существенно увеличивается содержание углерода в результате его поступления из внешнего источника за счет углекислоты атмосферы и образования гидрокарбонатных ионов. Эти преобразования проявились в колебании величины минерализации (табл. 3, результаты 18, 19, 20). Подобные преобразования углерода и кремния прослежены в природных термах [Komlev, Prokopenko, 1935; Krainov et al., 2012; Tolstikhin, Posokhov, 1975].

Перемещение раствора из глубинных условий в поверхностные сопровождается существенным увеличением его щелочных свойств, а открытие его к атмосфере несколько их понижает. На глубине раствор имеет резко восстановительные свойства, Eh достигает -430 мВ, которые с подъемом к поверхности несколько уменьшаются, но при открытии к атмосфере раствор

приобретает резко окислительные свойства, Eh увеличивается до $+640$ мВ.

Окислительно-восстановительные свойства терм изучены слабо. Однако даже немногие имеющиеся данные показывают большое разнообразие их проявлений [Shcherbakov, 1968; Speizer, 1992]. На месторождении Ниловой Пустыни термальные воды на поверхности в месте разгрузки имеют низкие положительные значения Eh, которые с глубиной понижаются и на 300 м приобретают отрицательные значения [Speizer et al., 1971]. В термах Забайкалья в местах выхода их на поверхность величина Eh колеблется от -37 до -236 мВ [Zamana, Askarov, 2010], что указывает на значительные изменения при подъеме их к поверхности и явное соответствие модельным значениям на глубине формирования.

Большой интервал изменений содержания фтора в скважине Солнечная соответствует колебаниям его значений, которые были отмечены выше на термах Хужиртэ, Уш-Белдир и Ходжа-Обигарм. Структура проведенных наблюдений не позволяет наметить количественные связи между изменением состава термальных вод и гидродинамическими условиями обводненной зоны, вскрытой скважиной. Однако о том, что это обусловлено изменением гидродинамического поля, свидетельствует значительное колебание напора термальных вод на данной скважине, превышающее 14 м. Кроме того, на месторождениях терм в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод также установлены преобразования химического состава при неизменной величине минерализации [Arkhipov, 2009; Chudaev, Chudaeva,

2009], обусловленные изменением гидродинамического поля. Режим термальных вод Байкальской рифтовой зоны в определенной степени рассмотрен в работе [Borisenko, Zamana, 1978]. В ней показана взаимосвязь изменения гидродинамического и гидрогеохимического полей, а также температуры под влиянием метеогенных факторов.

Таким образом, влияние метеогенных факторов на режим азотных терм несомненно, но проявляется по-разному. В одних случаях оно может быть не проявлено, по крайней мере в те моменты или за тот период наблюдений, которые проведены, как это отмечается на Бусанском, Ципинском (Могойском) и Шуриндском родниках (см. табл. 2) и на роднике Горячий ключ в Приморье [Chelnokov et al., 2014]. В других случаях может сохраняться относительная стабильность, кажущаяся устойчивостью которой выявляется при более детальных наблюдениях и/или продолжительном периоде опробования, как это проявилось на термальных водах Хужиртэ, Уш-Белдир, Ходжа-Обигарм, Котельниковский, Солнечная и др.

Рассмотренное выше формирование раствора порфирита в результате его взаимодействия с водой в условиях формирования азотных терм и перемещение раствора из глубинных условий в поверхностные дают ответы практически на все основные вопросы, которые изучаются при выяснении происхождения азотных терм. Состав термальных вод определяется, прежде всего, совокупным влиянием состава первичной породы, взаимодействующей с водой, состава исходного раствора и формирующимися вторичными минералами. Раствор может развиваться, как это показано в работе [Pavlov, Chudnenko, 2013a], только лишь при наличии в первичной породе анионогенных элементов, количество которых определяет их содержание в растворе и интенсивность протекания гидрогеохимического процесса. Это наглядно и убедительно подтверждается при сопоставлении результатов проведенного исследования и представленных в работе [Pavlov, Chudnenko, 2013a].

Варианты расчетов модельного раствора, минерализация которых близка минерализации природных терм, конечно, не по всем компонентам состава находят полное соответствие. Тем не менее почти все компоненты состава модельного раствора системы «вода – порфирит» нашли свои аналоги в природных термах, пусть далеко не при той же величине минерализации. Однако и состав пород, вмещающих конкретные термы, имея определенное сходство по концентрации углерода и особенно фтора, явно отличается содержанием серы и хлора от данного образца. При этом общее направление развития гидрогеохимического процесса в системе «вода – порфирит» и в природных термах практически идентично. Сходство состава модельного раствора с некоторыми пробами природных терм достаточно определенное. Различия же определяются составом первичной породы, P–T условиями формирования, динамичностью природного раствора под действием

метеогенных факторов, повышающей уровень метастабильного состояния раствора, условиями отбора проб и временем проведения их анализа и т.д.

В работах [Plyusnin et al., 2013; Shvartsev, 2017; Shvartsev et al., 2015a, 2015b] выделенный новый тип $\text{HCO}_3\text{-F}$ -Na терм в Байкальской рифтовой зоне основан на трех анализах, из которых единичный результат 40 мг/л фтора по Котельниковскому источнику, как было показано выше, не отвечает действительности. Во второй пробе, по источнику Баунтовский-2, при весовом содержании фтора 22.5 мг/л его процентная величина не превышает 24 %-экв. Единственная проба по скважине Солнечная с содержанием фтора 46.8 мг/л, безусловно, вызывает огромный интерес. Появление такой необычно высокой концентрации фтора, более чем наполовину превышающей все известные максимальные его значения в низкоминерализованных водах, требует объяснения. К сожалению, этот необычный единичный результат преподносится как данность, без указания времени и условий отбора пробы и сроков и метода ее анализа. Как бы там ни было, но даже если эта аномальная величина соответствует реальности, что вызывает обоснованное сомнение, выделять новый тип терм по одному неустойчивому результату – шаг явно опрометчивый. В существующей типизации терм Байкальской рифтовой зоны [Lomonosov, 1974], при всем ее несовершенстве, обоснованно выделяется кульдурский тип терм, чего и следует придерживаться на данном этапе исследований.

Распространение и формирование термальных вод в кристаллических породах связано с двумя крупными неоднородностями в строении и составе геологических тел. Первая неоднородность, с которой согласны все исследователи, заключается в нарушении сплошности пород в местах развития разломов различного порядка, благодаря которому происходит распространение подземных вод в пространстве этих структур, по площади и на глубину. Изучение влияния разломной тектоники на развитие гидрогеологических условий выделено в особое направление – структурную гидрогеологию [Stepanov, 1989]. Необходимость учета геологической неоднородности для платформенных условий как ключевой проблемы гидрогеодинамики, без раскрытия которой нельзя считать завершенным изучение гидродинамических процессов, достаточно детально обоснована в работе [Shestakov, 2003]. Рассмотрение этой проблемы на должном уровне для выяснения строения гидродинамического поля, его временных флуктуаций и определения движения потоков холодных и термальных подземных вод в кристаллических породах, весьма далекое от региональных построений А.Н. Мятиева [Myatiev, 1946], на которых зиждется современная региональная гидрогеодинамика, – задача будущих исследований.

С другой неоднородностью, определяющей формирование состава подземных вод, и в частности накопление фтора в азотных термах, дело обстоит значительно сложнее. В работах [Krainov, 1973; Krainov, Shvets, 1992; Krainov et al., 2012], посвященных изучению

формирования подземных вод с высоким содержанием фтора в различных геологических структурах, сделан обоснованный вывод о влиянии состава породы на накопление фтора в подземных водах. Этот вывод убедительно согласуется с результатами исследований влияния состава породы на состав подземных вод, изложенными в работах [Baskov, Klimov, 1963; Baskov, Surikov, 1989].

Другое направление предполагает накопление так называемых «избыточных», по отношению к средним (кларковым) содержаниям в породе, компонентов в растворе за счет гидрогеохимических процессов в системе «вода – порода» [Zamana, 2000; Shvartsev et al., 2015b; и др.]. Эти процессы до настоящего времени не раскрыты. Выдвижение в качестве довода повышения содержания отдельного компонента в зависимости от концентрации раствора в результате уменьшения объема растворителя с увеличением степени взаимодействия воды с породой [Shvartsev, 1975], в отрыве от всей системы, явно не отвечает диалектике. Физико-химическая сторона этого процесса, с учетом поведения объема растворителя, детально рассмотрена в работе [Pavlov, Chudnenko, 2013a].

Результаты многочисленных геологических и геохимических исследований распространения аниогенных элементов в кристаллических породах, в том числе в гранитах на региональном и локальном уровнях, указывают на высокую степень их неоднородности как в плане, так и в разрезе [Buldygerov, Sobachenko, 2005; Bushlyakov, Kholodnov, 1986; Koval, 1998; Komarov, 1978; Kushch, 2010; San'kov et al., 1991; Soloviev et al., 1967; Tauson, 1977; Fuge, Power, 1969; и мн. др.]. Доказательства зависимости содержания фтора в подземных водах от фтороносности вмещающих пород прослеживаются в работах многих отечественных и зарубежных исследователей. Однако наиболее полно этот вопрос рассмотрен в работах, посвященных проблеме формирования подземных вод для питьевого водоснабжения [Krainov, Shvets, 1987; Krainov et al., 2004]. В них с использованием результатов физико-химических расчетов показано, что подземные воды с высоким содержанием фтора ($n \cdot 100$ мг/кг) при определенных отношениях порода/вода (Т/Ж) могут формироваться даже в породах с его кларковыми содержаниями. Эти выводы о формировании при определенных условиях фтороносных подземных вод в породах как с высоким, так и с кларковым содержанием фтора убедительно подтверждают результаты физико-химических взаимодействий воды с порфиритом, полученные в данном исследовании, и с гранитом – в ранней нашей работе [Pavlov, Chudnenko, 2013a].

Таким образом, проведенное исследование однозначно свидетельствует о том, что именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физико-химического процесса определяет разнообразие химического состава подземных вод. На площади развития фторидных азотных терм

Байкальской рифтовой зоны такой вывод подтверждается данными повышенной концентрации аниогенных элементов в зонах вторичной минерализации, которые четко контролируются разломами [Dvorkin-Samarsky et al., 1978]. В определенных условиях в процессе геологического развития территории, в силу особенностей кинематических характеристик разломов или последующей геологической деятельности подземных вод, разломы могут оказаться закрытыми или залеченными. Там же, где обе неоднородности в развитии геологических тел проявляются одновременно, они создают условия для распространения и формирования состава современных гидротерм.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие и количество различных компонентов в рассматриваемых современных термальных водах определяются совокупным влиянием состава взаимодействующей с инфильтрационной водой породы и формирующихся вторичных минеральных образований на определенной стадии взаимодействия в соответствующих термодинамических условиях. Эти процессы протекают в условиях физической и химической неоднородности геологического пространства, обеспечивающих распространение, движение и физико-химическое взаимодействие воды с различными минералами. Сформированные растворы, поднимаясь из глубинных условий к местам их появления на поверхности или вывода горными выработками, претерпевают различные изменения. Природа этих изменений имеет разный характер. С одной стороны, это обусловлено процессами смешения термальных и грунтовых вод, протекающих с различной интенсивностью даже в пространстве формирования одного и того же термопроявления в различные периоды времени. С другой стороны, большое значение имеют такие факторы в жизни термальных вод, как различие температуры и давления аналитических образцов в условиях «in situ» и «in vitro»; дегазация водного раствора и последующая его аэрация в результате контакта с атмосферой при отборе пробы или в процессе проведения ее анализа; выпадение осадков; время от момента выхода воды на поверхность до проведения химического анализа. Большую роль при этом играет метастабильность водного раствора. Эти и другие, не упомянутые здесь, моменты, связанные с отбором проб и их аналитическим исследованием, затрудняют прямую, «только по химическому анализу», физико-химическую интерпретацию процессов в системе «газ – водный раствор – минералы – органическое вещество». Проведенное исследование достаточно наглядно показало роль геологической неоднородности и влияние метеогенных факторов на формирование термальных вод и их изменения в процессе перемещения от места формирования до места получения результатов, отражающих их состав. Учесть и устранить или минимизировать эти изменения состава терм, полученных в лабораторных условиях, позволяет целенаправленное использование термодинамического моделирования.

6. ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

- Arkhipov B.S., 2009. Chemical Composition and Metal Content of the Thermal Waters in the Northeastern Sikhotealin (Far East). *Pacific Geology* 28 (4), 116–122 (in Russian) [Архипов Б.С. Химический состав и металлоносность термальных вод Северо-Восточного Сихотэ-Алиня (Дальний Восток) // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28. № 4. С. 116–122].
- Varabanov L.N., Disler V.N., 1968. Nitrogen-Rich Hot Springs of the USSR. Nedra, Moscow, 198 p. (in Russian) [Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. М.: Недра, 1968. 198 с.].
- Baskov E.A., Klimov G.I., 1963. Composition and Conditions for Formation of Mineral Waters in Transbaikalia. In: *Materials on Regional and Exploratory Hydrogeology. Proceedings of VSEGEI, New Series. Vol. 101.* VSEGEI, Leningrad, p. 50–88 (in Russian) [Басков Е.А., Климов Г.И. Состав и условия формирования минеральных вод Забайкалья // Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии. Труды ВСЕГЕИ, новая серия. Т. 101. Л.: ВСЕГЕИ, 1963. С. 50–88].
- Baskov E.A., Surikov S.N., 1989. Hydrotherms of the Earth. Nedra, Leningrad, 243 p. (in Russian) [Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. Л.: Недра, 1989. 243 с.]
- Berman R.G., 1988. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology* 29 (2), 445–522. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.445>.
- Bogatkov N.M., 1962. Kuldur Hot Springs. *Soviet Geology* (8), 157–161 (in Russian) [Богатков Н.М. Кульдурские термы // Советская геология. 1962. № 8. С. 157–161].
- Borisenko I.M., Zamana L.V., 1978. Mineral Waters of the Buryatian ASSR. Buryatian Publishing House, Ulan-Ude, 163 p. (in Russian) [Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1978. 163 с.]
- Borisov M.V., 2000. Geochemical and Thermodynamic Models of Vein Hydrothermal Mineralization. Nauchny Mir, Moscow, 360 p. (in Russian) [Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 360 с.]
- Buldygerov V.V., Sobachenko V.N., 2005. Geology Problems of the North Baikal Volcanic-Plutonic Belt. ISU, Irkutsk, 184 p. (in Russian) [Булдыгеров В.В., Собаченко В.Н. Проблемы геологии Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса. Иркутск: ИГУ, 2005. 184 с.]
- Bushlyakov I.N., Kholodnov V.V., 1986. Halogens in Petrogenesis and Ore Content of Granitoids. Nauka, Moscow, 192 p. (in Russian) [Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука, 1986. 192 с.]
- Chelnokov G.A., Kalitina E.G., Bragin I.V., Kharitonova N.A., 2014. Hydrochemistry and Genesis of Thermal Waters of the Goryachii Klyuch Spring in Primorski Krai (Far East of Russia). *Russian Journal of Pacific Geology* 8 (6), 475–488. <https://doi.org/10.1134/S1819714014060037>.
- Chudaev O.V., Chudaeva V.A., 2009. Composition and Genesis of Hydrothermal Systems in Areas of Island Arc Volcanism. *Bulletin of FEB RAS* (4), 24–29 (in Russian) [Чудаев О.В., Чудаева В.А. Состав и генезис гидротермальных систем областей островодужного вулканизма // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 24–29].
- Chudnenko K.V., 2010. Thermodynamic Modeling in Geochemistry: Theory, Algorithms, Software, and Applications. Geo, Novosibirsk, 287 p. (in Russian) [Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.]
- Dolejs D., Wagner T., 2008. Thermodynamic Modeling of Non-Ideal Mineral-Fluid Equilibria in the System $\text{Si}-\text{Al}-\text{Fe}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Na}-\text{K}-\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ at Elevated Temperatures and Pressures: Implications for Hydrothermal Mass Transfer in Granitic Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2), 526–553. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.022>.
- Dutova E.M., Nikitenkov A.N., Pokrovsky V.D., Banks D., Frangstad B.S., Parnachev V.P., 2017. Modeling the Dissolution and Reprecipitation of Uranium under Oxidation Conditions in the Shallow Groundwater Circulation Zone. *Journal of Environmental Radioactivity* 178–179, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.016>.
- Dvorkin-Samarsky V.A., Kaperskaya Yu.N., Kozulina I.M., Kravchenko A.I., Trubacheva E.Sh., 1978. Types of Rare-Metal Geochemical Provinces of Transbaikalia. Nauka, Novosibirsk, 141 p. (in Russian) [Дворкин-Самарский В.А., Каперская Ю.Н., Козулина И.М., Кравченко А.И., Трубачева Е.Ш. Типы редкометалльных геохимических провинций Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1978. 141 с.]
- Frank-Kamenetsky A.G., 1934. On the Hydrochemistry of Hot Springs in the East Siberia Territory // *Proceedings of East Siberian State University* 2. Moscow-Irkutsk, p. 9–32 (in Russian) [Франк-Каменецкий А.Г. К гидрохимии горячих источников Восточно-Сибирского края // Труды Восточно-Сибирского государственного университета. № 2. Москва-Иркутск, 1934. С. 9–32].
- Fuge R., Power G.M., 1969. Chlorine and Fluorine in Granitic Rocks from SW England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (7), 888–893. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90035-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90035-0).
- Holland T.J.B., Powell R., 1990. An Enlarged and Updated Internally Consistent Thermodynamic Dataset with Uncertainties and Correlations: The System $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{O}_2$. *Journal of Metamorphic Geology* 8 (1), 88–124. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1990.tb00458.x>.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., 1992. SUPCRT92: Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Mineral, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 Bars and 0° to 1000 °C. *Computers & Geosciences* 18 (7), 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q).
- Karpov I.K., 1981. Physicochemical Computer Modeling in Geochemistry. Nauka, Novosibirsk, 247 p. (in Russian) [Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.]

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., 1997. Modeling Chemical Mass Transfer in Geochemical Processes: Thermodynamic Relations, Conditions of Equilibria, and Numerical Algorithms. *American Journal of Science* 297 (8), 767–806. <https://doi.org/10.2475/ajs.297.8.767>.

Kiryukhin V.A., Reznikov A.A., 1962. New Data on the Chemical Composition of Nitrogen-Rich Hot Springs in the Southern Regions of the Far East. In: *Problems of Special Hydrogeology of Siberia and the Far East. Materials of the Commission for Groundwater Studies in Siberia and the Far East. V. 1.* Irkutsk Publishing House, Irkutsk, p. 71–83 (in Russian) [Кирюхин В.А., Резников А.А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга Дальнего Востока // Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока. Материалы комиссии по изучению подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1962. Вып. 1. С. 71–83].

Komarov P.V., 1978. Prospecting for Mineralization Based on Petrogenic Elements, Fluorine and Sulfur. *Nauka, Moscow*, 146 p. (in Russian) [Комаров П.В. Поиски оруденения по петрогенным элементам, фтору и сере. М.: Наука, 1978. 146 с.].

Komlev L.V., Prokopenko N.M., 1935. Main Geochemical Features of Modern Thermal Processes in the Middle Tien Shan. In: *Materials of Complex Research Expedition of the USSR Academy of Sciences. Geology and Geochemistry of the Tien Shan, Vol. 4*, p. 155–184 (in Russian) [Комлев Л.В. Прокопенко Н.М. Основные геохимические черты современных термальных процессов среднего Тянь-Шаня // Материалы комплексной экспедиции исследований АН СССР по геологии и геохимии Тянь-Шаня. 1935. Ч. 4. С. 155–184].

Koval P.V., 1998. Regional Geochemical Analysis of Granitoids. Publishing House of SB RAS SRC, UIGGM, Novosibirsk, 491 p. (in Russian) [Коваль П.В. Региональный геохимический анализ гранитоидов. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ, ОИГГМ, 1998. 491 с.].

Kozlova P.S., Rybalova E.K., 1965. Geological Position and Features of Petrographic and Chemical Compositions of the Upper Paleozoic Intrusive Complexes in the Middle Reaches of the Angren River (Central Asia). In: *Geology and Geochemistry of Granite Rocks. Nauka, Moscow*, p. 82–143 (in Russian) [Козлова П.С., Рыбалова Э.К. Геологическое положение и особенности петрографического и химического составов верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрэн (Средняя Азия) // Геология и геохимия гранитных пород. М.: Наука, 1965. С. 82–143].

Krainov S.R., 1973. Geochemistry of Rare Elements in Groundwater (in Connection with Geochemical Surveys for Mineral Deposits). *Nedra, Moscow*, 296 p. (in Russian) [Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 296 с.].

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., 1996. Modeling Geochemical Processes in a Granite-Water System with Volatile Anion-Forming Components in the Context of Thermal Groundwater Geochemistry. *Geochemistry International* 34 (3), 203–215.

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., 1997. Origin of Chloride Groundwaters and Brines in Crystalline Massifs: Evidence from Thermodynamic Modeling of Geochemical Processes in Water-Granite Systems. *Geochemistry International* 35 (10), 913–933.

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M., 2012. Groundwater Geochemistry. Theoretical, Applied and Environmental Aspects. *TsentrLitNeftegaz, Moscow*, 672 p. (in Russian) [Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеце В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2012. 672 с.].

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Solomin G.A., 2004. Physicochemical Computer Simulation of Groundwater Quality: Fundamentals. *Fluorine-Bearing Waters. Geochemistry International* 42 (3), 264–275.

Krainov S.R., Shvets V.M., 1987. Geochemistry of Technical and Drinking Groundwater. *Nedra, Moscow*, 237 p. (in Russian) [Крайнов С.Р., Швеце В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. 237 с.].

Krainov S.R., Shvets V.M., 1992. Hydrogeochemistry. *Nedra, Moscow*, 463 p. (in Russian) [Крайнов С.Р., Швеце В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992. 463 с.].

Kulakov V.V., 2011. Groundwater Geochemistry of the Amur Region. *FEB RAS, Khabarovsk*, 254 p. (in Russian) [Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.].

Kulakov V.V., 2014. Geological, Structural and Geothermal Conditions for the Formation of Thermal Groundwater in the Amur Region. *Pacific Geology* 33 (5), 66–79 (in Russian) [Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 5. С. 66–79].

Kulakov V.V., Sidorenko S.V., 2017. Mineral Waters and Healing Mud of the Amur Region. Publishing House of FEMSU, Khabarovsk, 474 p. (in Russian) [Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. Хабаровск: Изд-во ДВМГУ, 2017. 474 с.].

Kushch L.V., 2010. Geochemistry and Conditions for the Formation of Rare Metal Metasomatites in the Biryusa and Davan Fault Zones (Southern Regions of the Siberian Platform). *Brief Thesis (Candidate of Geology and Mineralogy). Irkutsk*, 20 p. (in Russian) [Кушч Л.В. Геохимия и условия формирования редкометалльных метасоматитов в зонах Бирюсинского и Даванского разломов (юг Сибирской платформы): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2010. 20 с.].

Limantseva O.A., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V., 2007. Model for the Formation of Fluorine-Bearing Rocks in the Carboniferous Deposits of the Moscow Artesian Basin. *Geochemistry International* 45 (9), 900–917. <https://doi.org/10.1134/S0016702907090042>.

Lomonosov I.S., 1974. Geochemistry and Formation of Modern Hydrotherms in the Baikal Rift Zone. *Nauka, Novosibirsk*, 166 p. (in Russian) [Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 166 с.].

Myatiev A.N., 1946. The Effect of a Water Well in the Groundwater Pressure Basin. *Bulletin of the USSR Academy of Sciences* (3), 48–62 (in Russian) [Мятиев А.Н. Действие колодца в напорном бассейне подземных вод // Известия АН СССР. 1946. № 3. С. 48–62].

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2013a. Formation of Nitrogen-Rich Hot Springs: Modeling Physicochemical Interactions in a Water-Granite System. *Geochemistry International* 51 (12), 981–993. <https://doi.org/10.1134/S0016702913120069>.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2013b. Physicochemical Interactions in the 'Water – Rock' System in the Conditions for the Formation of Nitrogen Thermal Water. *Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits* (1), 82–95 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В. Физико-химические взаимодействия в системе «вода–порода» в условиях формирования азотных терм // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2013. № 1. С. 82–95].

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2015. Real and Model Compositions of Nitrogen-Rich Thermal Waters. In: *Fundamental and Applied Problems of Hydrogeology. Materials of the All-Russia Meeting on Groundwaters of the Eastern Regions of Russia (XXI Meeting on Groundwaters of Siberia and the Far East with International Participation)*. Publishing House of P.I. Melnikov Institute of Permafrost SB RAS, Yakutsk, p. 490–494 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В. Реальные и модельные составы азотных термальных вод // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России (XXI совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2015. С. 490–494].

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2018. Development of the Carbonate System and Its Role in the Formation of Groundwater. In: *Geological Evolution of the Interaction of Water with Rocks. Materials of the Third All-Russia Conference with International Participation (20–25 August 2018, Chita)*. Publishing House of BSC SB RAS, Ulan-Ude, p. 149–152 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В. Развитие карбонатной системы и ее роль в формировании состава подземных вод // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы третьей Всероссийской конференции с международным участием (20–25 августа 2018 г., г. Чита). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 149–152].

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., Golubev V.A., Orgilyanov A.I., Badminov P.S., Kryukova I.G., 2018. Geological Factors and Physicochemical Processes of Groundwater Formation in the Tunka Depression. *Geodynamics & Tectonophysics* 9 (1), 221–248 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Геологические факторы и физико-химические процессы

формирования подземных вод Тункинской впадины // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 1. С. 221–248]. <https://doi.org/10.5800/GT-2018-9-1-0346>.

Plyusnin A.M., Zamana L.V., Shvartsev S.L., Tokarenko O.G., Chernyavskii M.K., 2013. Hydrogeochemical Peculiarities of the Composition of Nitric Thermal Waters in the Baikal Rift Zone. *Russian Geology and Geophysics* 54 (5), 495–508. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.04.002>.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., 1977. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, New York, 629 p.

Robie R.A., Hemingway B.S., 1995. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131. Washington, 461 p.

Ryzhenko B.N., Krainov S.R., 2003. Rock-Water Model as a Base for Predicting the Chemical Composition of Natural Crustal Waters. *Geochemistry International* 41 (9), 915–937.

San'kov V.A., Dneprovsky Yu.I., Kovalenko S.N., Bornyakov S.A., Gileva N.G., Gorbunova N.G., 1991. Faults and Seismicity of the Northern Muya Geodynamic Polygon. *Nauka, Novosibirsk*, 111 p. (in Russian) [Саньков В.А., Днепровский Ю.И., Коваленко С.Н., Борняков С.А., Гилева Н.Г., Горбунова Н.Г. Разломы и сейсмичность Северо-Муйского геодинамического полигона. Новосибирск: Наука, 1991. 111 с.].

Shcherbakov A.V., 1968. *Geochemistry of Thermal Waters*. Nauka, Moscow, 234 p. (in Russian) [Щербakov А.В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.].

Shestakov V.M., 2003. Taking Account of a Geological Heterogeneity as a Key Problem of Hydrogeodynamics. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology* (1), 29–28 (in Russian) [Шестаков В.М. Учет геологической неоднородности – ключевая проблема гидрогеодинамики // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2003. № 1. С. 29–28].

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., 1997. Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (5), 907–950. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0).

Shvartsev S.L., 1975. On Some Problems of the Evolution of the Volume and Composition of Infiltration Groundwaters in Aluminosilicate Rocks. *Geochemistry* (6), 905–917 (in Russian) [Шварцев С.Л. О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах // Геохимия. 1975. № 6. С. 905–917].

Shvartsev S.L., 2017. Mechanisms of Fluorine Concentration in Nitrogen-Rich Hot Springs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering* 328 (12), 105–117 (in Russian) [Шварцев С.Л. Механизмы концентрирования фтора в азотных термах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 105–117].

Shvartsev S.L., Tokarenko O.G., Zippa E.V., Sun Ch., 2015a. Fluorine Geochemistry of Nitrogen-Rich Thermal Waters

of Transbaikalia and Jiangxi Province (China). In: *Modern Problems of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeology of Eurasia. Materials of the All-Russia Conference*. Publishing House of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, p. 478–482 (in Russian) [Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Зиппа Е.В., Сунь Чж. Геохимия фтора в азотных термальных водах Забайкалья и провинции Цзянси (Китай) // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. С. 478–482].

Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G., 2015b. 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* 53 (8), 713–725. <https://doi.org/10.1134/S0016702915060087>.

Sklyarov E.V., Sklyarova O.A., Lavrenchuk A.V., Menshagin Yu.V., 2015. Natural Pollutants of Northern Lake Baikal. *Environmental Earth Sciences* 74 (3), 2143–2155. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4201-5>.

Soloviev A.T., Chuprov V.V., Moizhes I.B., 1967. Geochemical Features of Fluorine Behaviour in Alkaline Rocks of Western Transbaikalia. *Geochemistry* (3), 321–329 (in Russian) [Соловьев А.Т., Чупров В.В., Мойжес И.Б. Геохимические особенности поведения фтора в щелочных породах Западного Забайкалья // Геохимия. 1967. № 3. С. 321–329].

Speizer G.M., 1992. *Hydrochemistry of Mineral Waters of Mountain-Folded Areas*. Publishing House of Irkutsk State University, Irkutsk, 240 p. (in Russian) [Шпейзер Г.М. Гидрохимия минеральных вод горно-складчатых областей. Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 1992. 240 с.].

Speizer G.M., Borisenko I.M., Bochkarev P.F., Charchidi L.A., Bekhtereva N.V., 1971. On the Formation of the Chemical Composition of Waters in Some Water Sources of the East Sayan. In: *Groundwaters of Siberia and the Far East*. Nauka, Moscow, p. 189–192 (in Russian) [Шпейзер Г.М., Борисенко И.М., Бочкарев П.Ф., Чарчиди Л.А., Бехтерева Н.В. О формировании химического состава вод некоторых источников Восточного Саяна // Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1971. С. 189–192].

Stepanov V.M., 1989. *Introduction to Structural Hydrogeology*. Nedra, Moscow, 229 p. (in Russian) [Степанов В.М. Введение в структурную гидрогеологию. М.: Недра, 1989. 229 с.].

Suess E., 1902. Ueber heisse Quellen. *Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte (Leipzig)* 71, 133–151.

Tauson L.V., 1977. *Geochemical Types and Potential Ore Content of Granitoids*. Nauka, Moscow, 268 p. (in Russian) [Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 268 с.].

Tkachuk V.G., Tolstikhin N.I. (Eds), 1961. *Mineral Water in the Southern Part of Eastern Siberia*. Vol. 1. Publishing House of the USSR Acad. Sci., Moscow–Leningrad, 346 p. (in Russian) [Минеральные воды южной части Восточной Сибири / Ред. В.Г. Ткачук, Н.И. Толстихин. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 346 с.].

Tkachuk V.G., Yasnitskaya N.V., Ankudinova G.A., 1957. *Mineral Waters of the Buryat-Mongolian Autonomous Soviet Socialist Republic*. East Siberian Branch of the USSR Acad. Sci., Irkutsk, 153 p. (in Russian) [Ткачук В.Г., Яснитская Н.В., Анкудинова Г.А. Минеральные воды Бурят-Монгольской АССР. Иркутск: Восточно-Сибирский филиал АН СССР, 1957. 153 с.].

Tolstikhin N.I., Posokhov E.V., 1975. *Mineral Waters*. Publishing House of LSU, Leningrad, 170 p. (in Russian) [Толстихин Н.И., Посохов Е.В. Минеральные воды. Л.: Изд-во ЛГИ, 1975. 170 с.].

Troshin Yu.I., Lomonosov I.S., 2005. Chemical Composition and Conditions for the Formation of Modern Hydrotherms in the Central Part of the Baikal Rift Zone. *Geography and Natural Resources* (2), 39–46 (in Russian) [Трошин Ю.И., Ломоносов И.С. Химический состав и условия формирования современных гидротерм центральной части Байкальской рифтовой зоны // География и природные ресурсы. 2005. № 2. С. 39–46].

Troshin Yu.P., Lomonosov I.S., Bryukhanova N.N., 2008. Conditions of Formation of Ore-Geochemical Specialization of Modern Hydrotherms in the Baikal Rift Zone. *Russian Geology and Geophysics* 49 (3), 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.02.002>.

Wang Y., Sun L., Shpeizer G.M., Zhekunova N.M., Rodionova V.A., Lomonosov I.S., 1995. Major Factors and Processes Controlling Hydrochemistry of n₂-Bearing Thermal Waters in Crystalline Rocks of Rift Zones on the East Asia Continent. In: *Proceedings of the 8th international symposium on Water-Rock interaction–WRI-8 (August 15–19, 1995)*. Vladivostok, Russia, p. 397–400.

Zamana L.V., 2000. Fluorine in Nitric Hydrotherms of Transbaikalia. *Geology and Geophysics* 41 (11), 1575–1581.

Zamana L.V., Askarov Sh.A., 2010. Fluorine in the Nitrogen-Rich Hot Springs of the Bauntov Group (Northern Transbaikalia). *Bulletin of the Buryat State University* (3), 8–12 (in Russian) [Замана Л.В., Аскарлов Ш.А. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) // Вестник Бурятского государственного университета. 2010. № 3. С. 8–12].

SERGEY KH. PAVLOV

Candidate of Geology and Mineralogy
Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS
128 Lermontov St, Irkutsk 664033, Russia
e-mail: spavlov@crust.irk.ru
ORCID: [0000-0002-4615-4924](https://orcid.org/0000-0002-4615-4924)

СЕРГЕЙ ХАРИТОНОВИЧ ПАВЛОВ

канд. геол.-мин. наук, с.н.с
Институт земной коры СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

KONSTANTIN V. CHUDNENKO

Doctor of Geology and Mineralogy, Head of laboratory
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian
Branch of RAS
1A Favorskiy St, Irkutsk, 664033, Russia
e-mail: chud@igc.irk.ru
ORCID: [0000-0002-1547-2188](https://orcid.org/0000-0002-1547-2188)

КОНСТАНТИН ВАДИМОВИЧ ЧУДНЕНКО

докт. геол.-мин. наук, зав. лабораторией
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

ANDREY V. KHROMOV

Senior Specialist
Branch of Joint-Stock Company RUSBURMASH
36 Shiryamov St, Irkutsk 664050, Russia
e-mail: khromov55@yandex.ru

АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ХРОМОВ

старший специалист
Филиал АО «Русбурмаш»
664050, г. Иркутск, ул. Ширямова, 36, Россия