

УДК 550.42(571.54)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА АЗОТНЫХ ГИДРОТЕРМ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ С ПОЗИЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА

© 2012 г. Л. В. Замана

Представлено академиком Н.Л. Добрецовым 25.04.2011 г.

Поступило 05.05.2011 г.

Изотопный состав подземных вод является надежным критерием их атмосферного морского или магматогенного генезиса [1 и др.]. Происхождение воды газирующих азотом терм Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) длительное время дискутировалось, некоторые авторы считали часть ее эндогенной. Данные изотопных исследований позволили доказать метеогенный (атмосферный) источник термальных вод, так как вариации дейтерия и кислорода-18 в них не выходили за пределы соответственно от -108 до -190 и от -13.2 до -19.6‰ [2] при значениях для воды атмосферных осадков, рек и озер Восточной Сибири от -65 до -190 и от -9 до -20‰ [3]. Седиментационные морские и магматогенные воды имеют существенно более тяжелый изотопный состав водорода и кислорода.

Практически во всех гидроизотопных исследованиях, независимо от наличия изотопных данных по местным атмосферным осадкам, результаты приводятся в сравнении с Глобальной линией метеорных вод (GMWL) или по имени автора обобщения – линией метеорных вод Крейга [4]. Соответствующее ей соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18, рассчитанных относительно стандарта океанической воды (SMOW), описывается уравнением

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 (\text{‰}).$$

При обсуждении положения точек изотопного состава гидротерм на диаграмме δD – $\delta^{18}O$ смещение (сдвиг) от GMWL как в российских, так и зарубежных публикациях до сих пор принимается по кислороду. Возможность отклонения от Глобальной или локальной линией вследствие изменения изотопного состава водорода исследователями терм не рассматривается, хотя имеются публикации, в которых показана возможность этого изменения. Такой подход основан на сделанном

еще в шестидесятые годы прошлого столетия выводе, что из-за несопоставимо малого содержания водорода в породах по сравнению с циркулирующей в них водой обмен его изотопами между водой и породой незначим. Однако вода не просто циркулирует в породах, она активно их преобразует, при этом сама вступает в реакции, переходя в состав минеральных новообразований или растворенных соединений. Естественно ожидать, что в ходе химических реакций происходит фракционирование изотопов и кислорода, и водорода, обусловленное их различными кинетическими и термодинамическими характеристиками. Следовательно, отклонения от линии метеорных вод могут объясняться изотопными сдвигами по обоим химическим элементам. В данном сообщении, кроме обобщенного представления полученных в последние годы данных по изотопному составу воды азотных терм БРЗ, предпринята попытка рассмотреть их с учетом современных взглядов на систему вода–порода.

По недавним определениям минимальное содержание кислорода-18 в термах БРЗ составило -25‰ [5], что заметно ниже, чем известное для атмосферных осадков региона. Этот факт авторы объяснили возможным питанием терм ледниковыми водами последних оледенений, поскольку возраст гидротерм по некоторым оценкам может достигать десятков тысяч лет и более. Ранее с влиянием климатических условий плейстоценового оледенения связывались и более низкие по сравнению с современными метеорными водами концентрации D и $\delta^{18}O$ в глубоких пластовых водах Иллинойского и Мичиганского артезианских бассейнов [6]. Более холодные палеоклиматические условия формирования термальных вод рассматривали в числе возможных причин облегченного изотопного состава и некоторых гидротерм Восточной Чукотки [7].

Полученные нами данные по пяти термальным источникам Баунтовской группы (Баунтовский, Бусанский, Могойский, Точинский, Шуриндинский, табл. 1), включающим наиболее вы-

Таблица 1. Гидроизотопные характеристики азотных терм Байкальской рифтовой зоны по данным [5, 8]

Источник	T, °C	M*, мг/л	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, ‰	Сдвиг по $\delta^{18}\text{O}$		$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, ‰	Сдвиг по δD	
				‰	%		‰	%
Точинский	56.1	319	-16.7	0.61	3.7	-128.5	-4.9	4.0
Баунтовский	52.0	325	-16.1	0.61	3.8	-123.7	-4.9	4.1
Могойский I	83.7	406	-17.7	0.41	2.3	-134.9	-3.3	2.5
Могойский II	65.3	396	-17.8	0.36	2.0	-135.3	-0.9	0.7
Бусанский	55.2	481	-15.2	1.25	8.2	-121.6	-10	9.0
Шуриндинский	67.0	570	-15.1	1.04	6.9	-119.1	-8.3	7.5
Аллинский	76.7	324	-20.3	-0.25	0.9	-150.4	2.0	1.3
Кучигерский	37.0	395	-19.5	0.09	0.5	-146.7	-0.7	0.5
Умхейский	50.0	564	-19.4	-0.12	0.6	-144.2	1.0	0.7
Уринский**	67.0	490	-18.9	0.12	0.6	-142.2	-1.0	0.7
Гаргинский	74.0	1043	-18.4	0.59	3.1	-141.9	-4.7	3.4
Енгорбойский	41.6	1033	-12.6	1.32	9.5	-101.4	-10.6	11.7
Холон-Угун	н.с.	н.с.	-19.5	0.91	4.6	-153.3	-7.3	5.0
Хакусы** I	47.3	430	-21.7	-0.48	14.0	-159.8	3.8	2.3
Хакусы** II	»	»	-25.0	-2.85	12.9	-167.2	22.8	12.0
Котельниковский	64.0	278	-21.1	0.29	1.4	-161.1	-2.3	1.4
Котельниковский, скважина**	78.0	400	-24.0	-2.05	9.3	-165.6	16.4	9.0
Теплый ключ	29.9	322	-23.4	-1.75	8.1	-163.2	14.0	7.9
Дзелиндинский	41.7	318	-21.8	-0.05	0.2	-164.0	0.4	0.2
Дзелиндинский, скважина	51.7	314	-24.0	-1.84	8.3	-167.3	14.7	8.1
Корикейский	36.9	337	-23.9	-1.48	6.6	-169.4	11.8	6.5
Змеиный (БАМ)	43.8	713	-23.6	-1.16	5.2	-169.5	9.3	5.2
Солнечный, скважина	51.6	538	-22.4	0.38	1.7	-172.2	-3.0	1.8

* M – минерализация воды по сумме ионов.

** Температура и минерализация по [9], н.с. – нет сведений. I, II – два выхода одного и того же источника.

сокотемпературный в БРЗ выход, также показали, что изотопный состав терм соответствует метеорным водам [8], хотя и отличается обогащенностью тяжелыми изотопами. Определения изотопов, как и в случае [5], выполнены в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН на установке Finnigan-MAT 252 (Германия). При анализах использовался внутрилабораторный стандарт, откалиброванный по международным стандартам VSMOW, SLAP и GISP. Погрешность анализа 1σ по кислороду ±0.15‰ и по водороду ±1.2‰.

Точки изотопного состава азотных гидротерм располагаются вдоль линии Крейга, но нередко заметно отклоняются от нее в ту или другую сторону (рис. 1). Кроме терм БРЗ выборка была дополнена данными по азотным термам Сихотэ-Алиня и Паратунской гидротермальной системы на Камчатке из [10]. Для подземных вод существует два объяснения правостороннего по отношению к линии метеорных вод положения точек:

1) смешение участвующих в питании терм седиментационных морских и метеогенных вод [11 и др.]; 2) кислородный обмен легкого изотопа воды на тяжелый изотоп вмещающих пород в случае только атмосферного питания. Такой же сдвиг возможен и при испарении терм в местах их разгрузки. Данный механизм применим, в частности, для объяснения изотопных данных по термам Баунтовской группы, на что указывает более пологий наклон линии тренда по сравнению с линией метеорных вод (рис. 2). Такой наклон характерен для открытых, подверженных испарению водоемов [1]. Действительно, пробы воды отбирали в морозную погоду, интенсивное испарение проявлялось столбами пара над выходами терм.

Левосторонний сдвиг принято считать следствием истощения термальной воды по кислороду-18 из-за перехода его в карбонатные породы или содержащийся в термах углекислый газ. Обменом с CO₂ объяснен более легкий по отношению к GMWL состав кислорода по термам БРЗ

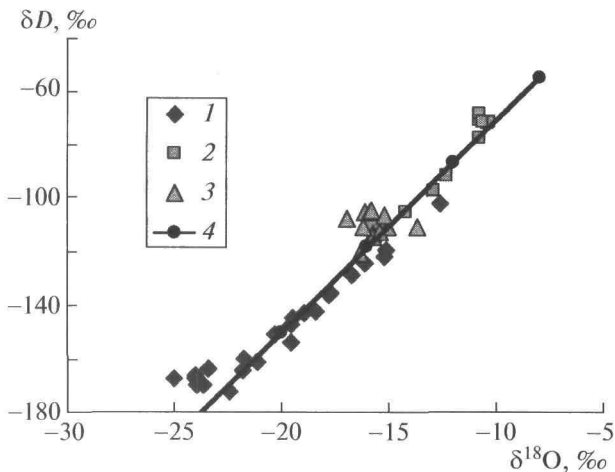


Рис. 1. Диаграмма δD – $\delta^{18}O$ для азотных гидротерм: 1 – Байкальской рифтовой зоны, 2 – Сихотэ-Алиня, 3 – Паратунки, 4 – линия метеорных вод Крейга.

[5]. Однако оснований для такого объяснения нет. В Гаргинском источнике, имеющем наиболее высокое содержание углекислого газа среди азотных терм БРЗ (≤ 30 мг/л), и единственном среди них, имеющем отложения травертинов по этой причине, значение $\delta^{18}O$ на 0.59‰ больше соответствующего уравниванию метеорных вод.

Величины изотопных сдвигов по азотным термам БРЗ (табл. 1) вычислены по разности между измеренными и рассчитанными по приведенному выше уравниванию метеорных вод значениями. Положительные числа указывают на обогащение воды тяжелыми изотопами, отрицательные – на обеднение. Поскольку сдвиги по D и ^{18}O противоположны по знаку, отклонения от линии Крейга по любому термопроявлению могут быть вызваны как утяжелением по одному, так и обеднением по другому изотопу.

С учетом возможности фракционирования обоих стабильных изотопов при взаимодействии в системе вода–порода рассмотрен изотопный состав соленых вод и рассолов в породах кристаллического фундамента некоторых регионов Европы и Канады [12]. В своих доказательствах авторы опирались на результаты моделирования, основанного на реально установленных изотопных составах первичных и образующихся в ходе такого взаимодействия вторичных минералов по одному из гранитных массивов Франции. Начальный изотопный состав жидкой фазы принимался соответствующим морской воде, поскольку рассолы считались следствием морских трансгрессий. В итоге показано, что реакции между водой и породами могут приводить как к обеднению, так и к обогащению исходного состава воды обоими тяжелыми изотопами в зависимости от состава исходных и образующихся

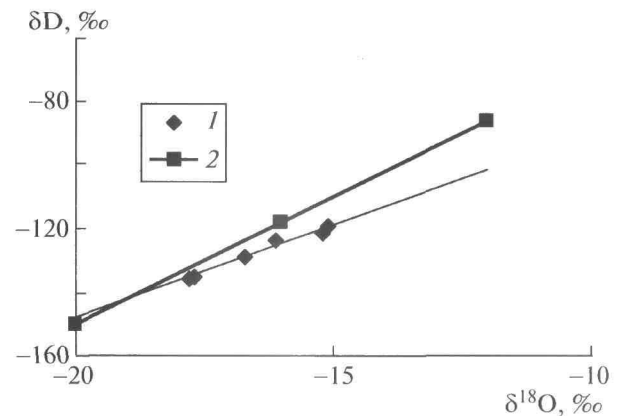


Рис. 2. Соотношение изотопов кислорода и водорода в азотных термах Баунтовской группы: 1 – точки изотопного состава термальных вод, 2 – линия метеорных вод Крейга.

минералов. Выпадение, к примеру, каолинита имеет противоположный изотопный эффект в зависимости от исходных растворяющихся минералов. Система полевой шпат–каолинит развивается с утяжелением воды по водороду и истощением по кислороду–18, в системе гидротермальный смектит–каолинит вода обогащается легким водородом.

Возможность трансформации изотопного состава инфильтрационных метеорных вод в [12] не рассматривалась. При отсутствии данных по изотопному составу первичных и вторичных твердых фаз районов развития азотных терм, имеющих, как отмечалось, метеогенную природу, мы проанализировали взаимосвязи изотопного состава терм с температурой, их минерализацией и содержанием растворенной кремнекислоты, т.е. с теми физико-химическими параметрами, которые наиболее показательны для оценки взаимодействия воды с вмещающими породами. Геологический разрез в областях развития азотных термальных вод в подавляющем большинстве представлен кристаллическими алюмосиликатными породами. Взаимодействие воды с ними идет по реакции гидролиза, в ходе которого образуются вторичные минералы и растворенная кремнекислота, к которым вода присоединяется в виде ионов H^+ и OH^- или недиссоциированных молекул. Возможность фракционирования изотопов воды, как и связь их с переходящей в раствор кремнекислотой, вытекает, к примеру, из реакции гидролиза форстерита и анортита [13]:

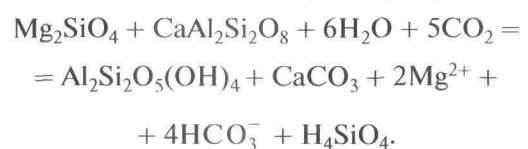


Таблица 2. Коэффициенты корреляции между изотопным составом и физико-химическими характеристиками азотных терм ($n = 36$)

Параметр	Si, мг/л	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰	T , °C
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	-0.84			
δD , ‰	-0.88	0.97		
T , °C	0.53	-0.26	-0.30	
M , мг/л	0.12	-0.08	-0.05	0.63

Выполненный корреляционный анализ (табл. 2) показал, что в азотных термах зависимость между концентрациями тяжелых изотопов и минерализацией воды отсутствует, тогда как с температурой отмечается слабая отрицательная корреляция. Существенно усиливается она в парах тяжелый изотоп—кремнекислота, что наглядно отражает рис. 3. Несмотря на определенный разброс точек, снижение содержания тяжелых изотопов воды гидротерм с ростом концентраций в них кремнекислоты имеет хорошо выраженный отрицательный тренд. На наш взгляд, он свидетельствует о том, что взаимодействие воды с смещающими породами в случае азотных терм сопровождается направленной трансформацией ее изотопного состава как по кислороду, так и по водороду. Для выясне-

ния причин такой направленности требуется самостоятельное исследование.

В гидротермальных системах в зависимости от степень протекания в системе вода—порода вторичные фазы представлены широким набором минералов, гидратированных или включающих ионы воды. Оценка термодинамических равновесий азотных терм БРЗ показала, что в составе вторичных минералов могут быть каолинит, гидрослюда, монтмориллониты, цеолиты и др. [14, 15]. Различия в составе вмещающих пород, интенсивности водообмена, термодинамических условий и других факторов, определяющих многообразие реакций взаимодействия воды и пород и состава вторичных продуктов, могут приводить к разным по направленности эффектам в фракционировании изотопов на определенных этапах существования системы вода—порода. Тем не менее эта система в случае азотных гидротерм, судя по впервые рассмотренным зависимостям (рис. 3), развивается в общем в сторону обогащения воды легкими изотопами. Этим могут объясняться случаи более легкого в сравнении с современными метеорными водами состава кислорода гидротерм БРЗ, тогда как левосторонний сдвиг по нему может быть следствием непропорционального (с отставанием) вовлечения дейтерия во вторичные фазы.

Автор признателен В.А. Пономарчуку за высказанные замечания и Е.В. Сялярову за предоставление некоторых первоисточников.

Работа выполнена при поддержке СО РАН и ДВО РАН (интеграционный проект № 87).

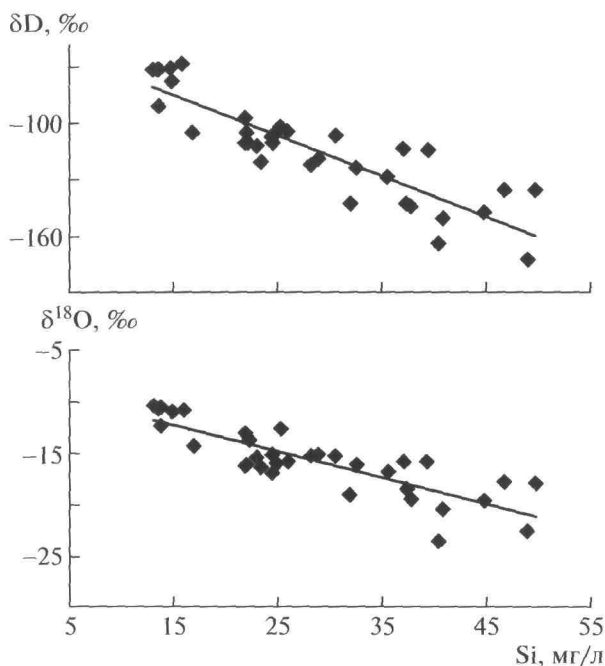


Рис. 3. Зависимости между концентрациями дейтерия, кислорода-18 и растворенного кремния в азотных термах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферронский В.И., Дубинчук В.Т., Поляков В.А. и др. Природные изотопы гидросферы. М.: Недра, 1975. 280 с.
2. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 168 с.
3. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах / Под ред. Е.В. Пиннекера. Новосибирск: Наука, 1982. 240 с.
4. Craig H. // Science. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
5. Плюшин А.М., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Звонцов И.В. В сб.: Материалы симпозиума, посвященного памяти Н.А. Логачева “Кайнозойский континентальный рифтогенез”. Иркутск, 2010. Т. 2. С. 32–36.
6. Clayton R.N. // J. Geophys. Res. 1966. V. 71. № 16. P. 3869–3882.11.
7. Поляк Г.Б., Дубинина Е.О., Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л. // Литология и полез. ископаемые. 2008. Т. 43. № 5. С. 480–504.
8. Замана Л.В. // Вестн. Бурят. гос. ун-та. Химия и физика. 2011. № 3. С. 17–19.

9. *Кустов Ю.И.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 6. С. 880–895.
10. *Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
11. *Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф.* Гидрогеология вулканогенов. СПб.: Наука, 2010. 395 с.
12. *Kloppmann W., Girard J.-P., Negrel P.* // Chem. Geol. 2002. V. 184. Iss. 1/2. P. 49–70.
13. *Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др.* Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 244 с.
14. *Замана Л.В.* // Геохимия. 2000. № 11. С. 1159–1164.
15. *Замана Л.В.* В сб.: Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Материалы Междунар. науч. конф. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 199–203.