

## ПРИРОДА НИЗКОЙ СОЛЕННОСТИ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ (Китай)

С.Л. Шварцев<sup>1,2</sup>, Е.В. Зиппа<sup>1,2</sup>, С.В. Борзенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

<sup>2</sup>Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
634021, Томск, Академический просп., 4, Россия

<sup>3</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 672002, Чита, ул. Недорезова, 16а, Россия

Описывается химический и изотопный состав азотных и углекислых термальных вод провинции Цзянси (Китай). Азотные термы являются ультрапресными (минерализация 0.26 до 0.42 г/л), сильнощелочными (рН 8.73—8.87), содержат в избыточном количестве SiO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> и др., но обладают очень низкими концентрациями Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>. Углекислые термы отличаются более высокой соленостью (0.3 до 3.9 г/л), но более низкими значениями рН (6.7—7.8). Ведущими анионами и в тех, и в других являются HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>, но важную роль играют также SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Рассчитаны равновесия термальных вод с комплексом вторичных минералов (карбонатных, фторидных, глинистых, цеолитных и др.). Показано, что система термальные воды—горные породы является равновесно-неравновесной. На всем пути своего движения в глубокие горизонты и обратно на поверхность термы непрерывно растворяют все минералы, с которыми они неравновесны (калиевый полевой шпат, анортит и т.д.), и одновременно образуют новые, равновесные с ними (кальцит, альбит и т.д.). При этом с течением времени меняется не только состав раствора, но и тип вторичных минералов, поскольку меняется соотношение химических элементов: одни элементы выпадают из раствора, а другие продолжают накапливаться. Динамическое равновесие попадающих в раствор и выпадающих из него элементов в азотных термах наступает очень рано, когда вода является еще ультрапресной, потому что это определяет их высокое значение рН, но низкое p<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Наступление такого равновесия замедляет рост солености азотных терм, которые поэтому остаются постоянно маломинерализованными. Углекислые термальные воды благодаря более высокому p<sub>CO<sub>2</sub></sub> и, соответственно, более низким значениям рН достигают динамического равновесия на более поздней стадии, когда их соленость превышает 3 г/л, поэтому они являются более минерализованными.

*Термальные воды, химический состав, изотопный состав, равновесие с минералами водовмещающих пород, равновесно-неравновесная система, взаимодействие в системе вода—порода, эволюция системы вода—порода, генезис, формирование состава.*

## THE NATURE OF LOW SALINITY AND COMPOSITION PECULIARITIES OF THERMAL WATERS IN JIANGXI PROVINCE (China)

S.L. Shvartsev, E.V. Zippa, S.V. Borzenko

The chemical and isotope compositions of nitric and carbon dioxide thermal waters in Jiangxi Province (China) are considered. The nitric thermal waters are ultrafresh (TDS = 0.26–0.42 g/L) and highly alkaline (pH = 8.73–8.87), with excess of SiO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, Na, etc. but ultralow concentrations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Cl<sup>-</sup>. The carbon dioxide thermal waters are more saline (TDS = 0.3–3.9 g/L) but have lower pH values (6.7–7.8). Major anions in both types of waters are HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Na<sup>+</sup>, but SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S also play a crucial role. The equilibria of the thermal waters with a complex of secondary minerals (carbonate, fluoride, clay, zeolite, etc.) have been calculated. The thermal-water–rock system is shown to be in the equilibrium–nonequilibrium state. During the transfer into deep horizons and back to the surface, the hydrotherms continuously dissolve all minerals that are in nonequilibrium with them (K-feldspar, anorthite, etc.) and form new minerals, which are in equilibrium with these waters (calcite, albite, etc.). The composition of the solution and the type of secondary minerals change with time because of the change in the proportion of chemical elements: Some elements are removed from the solution, while others continue to accumulate. A dynamic equilibrium between the elements entering and leaving the nitric thermal waters is established very early, when the waters are still ultrafresh, which is due to the high pH and low p<sub>CO<sub>2</sub></sub>. This equilibrium inhibits an increase in the salinity of the nitric hydrotherms, and they remain lowly mineralized. Owing to the higher p<sub>CO<sub>2</sub></sub> and, correspondingly, lower pH values, the carbon dioxide thermal waters reach a dynamic equilibrium at a later stage, when their salinity is higher than 3 g/L; therefore, they are more mineralized.

*Thermal waters, chemical composition, isotope composition, equilibrium with minerals of host rocks, equilibrium–nonequilibrium system, water–rock interaction, evolution of the water–rock system, origin, composition formation*

## ВВЕДЕНИЕ

Термальные воды в последние годы привлекают особое внимание ученых. Такая тенденция в первую очередь вызвана тем, что термальные воды широко распространены во многих регионах мира, и их использование возрастает с каждым годом [Ellis, Mahon, 1977; Giggenbach, 1988; Michard, 1990; Кирюхин и др., 2010]. Если ограничиться проблемами геохимии этих вод, то особый интерес вызывает факт очень низкой солености, но при этом высоких значений pH азотных терм на фоне углекислых вод, которые более минерализованные, но более кислые [Helvachi, 2004; Seelig, Bucher, 2010; Плюсин и др., 2013; Pasvanoğlu, 2013; Alcicek et al., 2016; Suda et al., 2017]. Действительно, термальные воды, судя по их температуре, определяемой с помощью различных геохимических термометров, поступают на дневную поверхность с глубин 3—4 км, но при этом их минерализация остается крайне низкой, всего 0.2—0.6 г/л для азотных терм и 0.5—3.0 г/л для углекислых [Shvartsev et al., 2018]. Ответ на этот вопрос необходимо искать в характере взаимодействия терм с вмещающими породами, в реальном равновесии их с ведущими минералами. В последние годы состояние такого равновесия изучают многие ученые [Arnorsson et al., 1983; Henley, 1984; Giggenbach, 1988; Grasby et al., 2000; Шварцев и др., 2015], но ответа на вопрос об ультранизкой солености азотных терм нет. Этот вопрос обсуждается только в упомянутой нашей работе.

Провинция Цзянси, расположенная на юго-востоке Китая, богата углекислыми и азотными термальными водами, которые широко используются местным населением [Li, 1979; Zhou, 1996; Sun, Li, 2001]. На территории провинции выявлено 96 выходов термальных вод различных по химическому и газовому составу, которые приурочены к разным типам горных пород и тектонических структур. В этом плане термы рассматриваемого региона представляют большой научный интерес. В связи с этим в 2015—2017 гг. была организована Китайско-Российская научная экспедиция по изучению терм провинции Цзянси, поддержанная грантами РФФИ и Национального фонда естественных наук Китая, а позднее (2017 г.) и РНФ. Результаты совместных исследований излагаются в настоящей работе.

## ОПИСАНИЕ РАЙОНА

Климат провинции Цзянси характеризуется как влажный субтропический с достаточно большим количеством осадков (1200—1900 мм/год). Среднегодовая температура составляет около 18.8 °С. Большая доля осадков приходится на период май—сентябрь, наименьшая — на октябрь—март [Jiangxi..., 2015].

Геоморфологические условия провинции Цзянси весьма разнообразны и представлены в основном горным и холмистым рельефом. Горы составляют 36 % всей территории, холмистая местность — 42 %, равнины с мелкими холмами — 22 %. Высота гор менее 1000 м над уровнем моря и очень редко достигает 2200 м. Уклон рельефа направлен с юга на север, в сторону оз. Поянху, которое расположено в пределах территории с наиболее низкими абсолютными отметками, всего 30—50 м над уровнем моря [Jiangxi..., 2015].

В геологическом отношении территория провинции Цзянси находится в пределах двух основных тектонических структур: Янцзынской параплатформы (север провинции) и Южно-Китайской складчатой системы (центральная и южная части провинции). Территории обоих комплексов подвергались тектонической активизации и представлены метаморфическими породами разного возраста от протерозоя до современных осадков. Янцзынская параплатформа сформирована 1700—2970 млн лет назад, а Южно-Китайская складчатая система — 443—542 млн лет назад. В регионе преобладающими являются породы мезозойского и позднепалеозойского возрастов. Последние представлены известняками, сланцами, доломитами, конгломератами, мергелями, туффидами, которые распространены преимущественно на юге провинции. Кроме этого, здесь также выявлены угленосные толщи, в частности углеродсодержащие сланцы. В отличие от палеозойских, породы мезозоя распространены повсеместно и представлены в основном красноцветными песчаниками, алевролитами, аргиллитами, конгломератами, известняками юрского возраста. В верхнем отделе триаса имеются прослой углеродсодержащих аргиллитов и углей, а в отложениях нижнего мела встречаются прослой базальтов и туфов, что свидетельствует о наличии в это время тектонической активизации в регионе и проявлении вулканизма. Главными интрузивными породами провинции являются граниты юрского возраста, которые широко распространены, особенно в южной части провинции.

Геологическая активизация территории Цзянси в мезозойское время привела к образованию многоуровневых сложных структур, разбитых многочисленными разломами, которые подразделяются на глубинные, крупные и обычные. Термальные воды приурочены в основном к глубинным разломам, которые являются результатом вулканической и магматической деятельности и влияют на расположение выходов термальных вод и их температурный режим. Такие разломы характеризуются весьма масштабными размерами, достигающими нескольких сотен километров вдоль линии их простирания. С разломами также связаны проявления основных и ультраосновных пород, которые оказывают существенное влияние на геологию региона [Zhou, 1996].

Таблица 1. Геологические условия распространения термальных вод, температура разгрузки и координаты

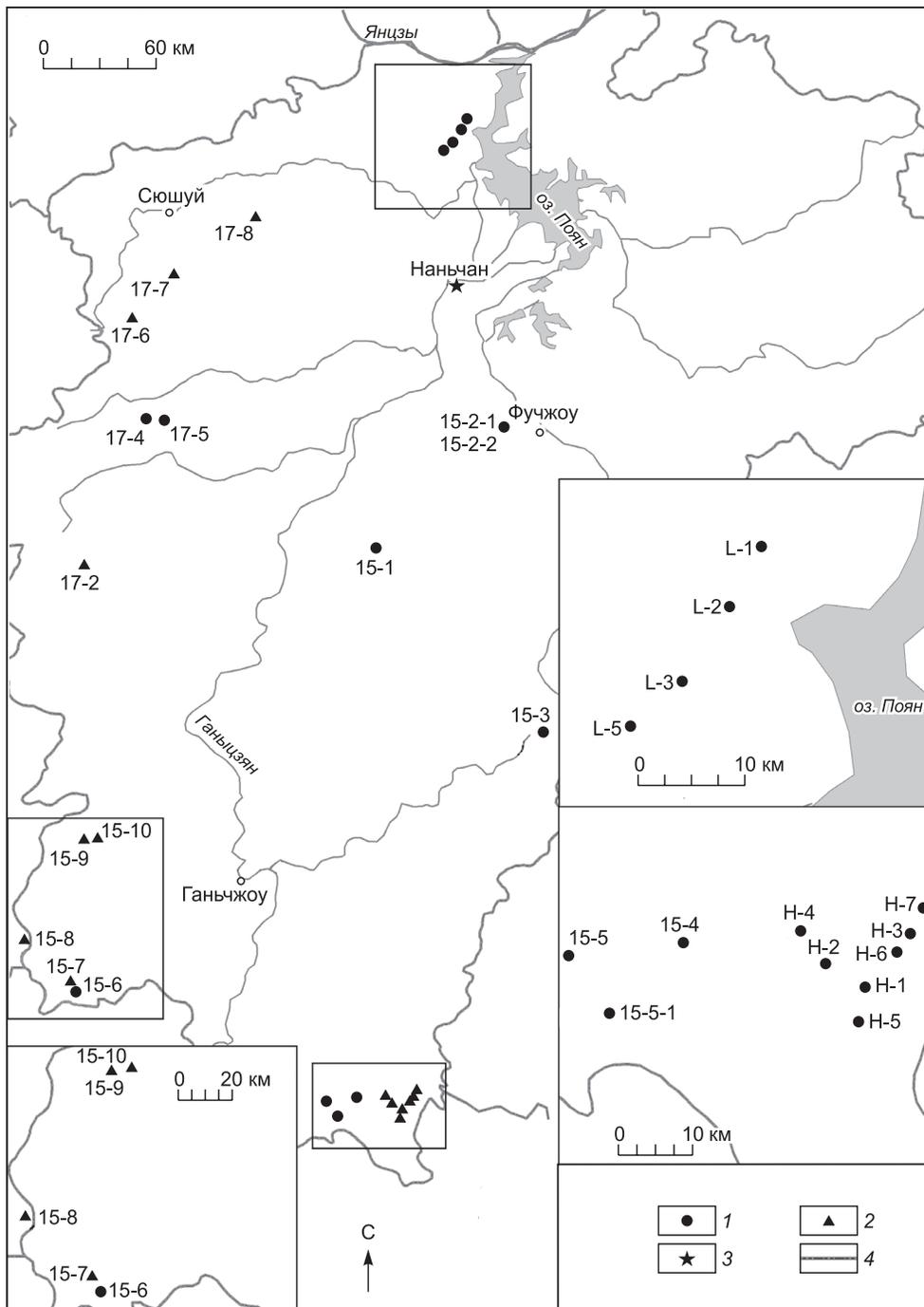
№ пробы	Регион	Координаты, град		Н, м	Т, °С	Геологические условия	
		с.ш.	в.д.			Возраст	Тип породы
<b>Азотные термальные воды</b>							
15-7	д. Нэйлян	114.05	25.24	369	41	J	Граниты
15-8	д. Жэшуй	113.54	25.32	341	38	»	»
15-9	д. Чжуанму	114.12	26.05	311	83	»	»
15-10	»	114.19	26.07	276	82	»	»
L-1	д. Фуцзя	115.92	29.42	200	71	PR <sub>1</sub>	Туфогенные песчаники
L-2	»	115.92	29.41	202	65	»	»
L-3	»	115.92	29.41	200	65	»	»
L-5	»	115.92	29.41	205	69	»	»
17-2	г. Цяньшань	114.12	27.36	219	27	»	»
17-6	г. Вэньцюань	114.35	28.54	233	54	J	Граниты
17-7	г. Цюйцяо	114.55	28.74	264	55	PR <sub>1</sub>	Туфогенные песчаники
17-8	д. Таньсы	114.94	29.02	315	59	J	Граниты
<b>Углекислые термальные воды</b>							
15-1	Округ Цун Жэнь	115.53	27.44	75	36	K-P	Песчаники, вкрапления гипса
15-2-1	д. Вэньгуань	116.13	28.00	62	41	PR <sub>1</sub>	Туфогенные песчаники
15-2-2	»	116.13	28.00	62	53	»	»
15-3	д. Шицзуй	116.33	26.56	186	58	PR	Песчаники
15-4	д. Чанцзян	115.41	24.50	228	55	J	Граниты
15-5	г. Чжунхэ	115.34	24.51	310	72	»	»
15-5-1	»	115.34	24.51	310	71	»	»
15-6	д. Хэдун	114.08	25.21	290	43	O	Известняки, мергели
H-1	д. Наньцяочжэнь	115.67	24.82	450	25	J <sub>1</sub>	Песчаники
H-2	»	115.60	24.80	446	48	»	»
H-3	»	115.70	24.83	458	37	»	»
H-4	»	115.57	24.84	450	73	PR <sub>1</sub>	Туфогенные песчаники
H-5	»	115.64	24.73	449	27	K <sub>2</sub>	Красноцветные песчаники
H-6	»	115.69	24.83	450	48	J <sub>1</sub>	Песчаники
H-7	»	115.70	24.83	430	44	»	»
17-4	г. Мабу	114.42	28.06	92	29	PR <sub>1</sub>	Туфогенные песчаники
17-5	г. Тяньсинь	114.50	28.05	108	32	»	»

Изученные родники приурочены к глубинным разломам, которые развиты в разных геологических структурах. В геологическом отношении выходы азотных терм сложены преимущественно монцонитовыми гранитами юрского возраста, в меньшей степени позднепротерозойского периода, а также гранитами раннекаледонской эпохи (Є—О) и гранитоидами палеозойской эры (С—D). Граниты и гранитоиды представлены калиевым полевым шпатом (в основном микроклином), плагиоклазом (альбитом), кварцем и биотитом [Jiangxi..., 1984].

Углекислые термальные воды разгружаются в пределах магматических пород, которые сложены гранитами преимущественно юрского периода и раннекаледонской эпохи (Є—О), а также позднепротерозойскими миаролитами. Граниты представлены в основном калиевым полевым шпатом (микроклином), плагиоклазом (альбитом), кварцем и биотитом. Наряду с магматическими породами, выходы углекислых терм приурочены к конгломератам, песчаникам, алевролитам мелового, юрского, кембрийского и позднепротерозойского периодов. Координаты расположения изученных терм, их температура и геологические условия мест выхода представлены в табл. 1 [Jiangxi..., 1984].

#### МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования, проведенного в 2015 и 2017 гг. В ходе экспедиционных исследований отобрано 18 проб термальных вод, в том числе 8 азотных и 10 углекислых. Ранее было изучено 11 родников: 4 азотных и 7 углекислых [Sun et al., 2010].



**Рис. 1. Распространение родников термальных вод в провинции Цзянси.**

Термальные воды: 1 — углекислые, 2 — азотные; 3 — столица провинции; 4 — граница провинции. Цифры — номера образцов.

Родники были опробованы на общий химический, микрокомпонентный, изотопный состав и на различные формы серы (см. табл. 1, рис. 1). Непосредственно на месте отбора проб с помощью прибора AMTAST AMT03 (USA) были определены быстро изменяющиеся параметры — pH, температура, электропроводность. Общий химический анализ проводился несколькими методами:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  определялись методом титрования при помощи анализатора жидкости «Анион 7-51»;  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  — атомно-абсорбционным методом;  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  — методом ионообменной хроматографии с использованием хроматографа ICS-100 «Dionex»;  $\text{CO}_2(\text{св.})$  — методом титриметрии. Содержание Si определялось с помощью современного высокочувствительного метода — масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой NexION 300D (Perkin Elmer, USA). Анализ изотопного состава воды ( $\text{D}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) осуществлялся с

использованием изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, USA).

Анализы проводились в аттестованных лабораториях: проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научного образовательного центра «Вода» Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск); Центра химического анализа и физических испытаний Восточно-Китайского технологического университета (г. Наньчан, Китай).

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Химический состав азотных терм провинции Цзянси представлен в табл. 2, которая показывает, что все термы имеют исключительно низкие содержания элементов: величина их общей минерализации < 0.5 г/л. Этот факт не является неожиданным, поскольку азотные термальные воды всегда отличаются низкой минерализацией, если они не смешиваются с морскими или другими солеными водами [Басков, Суриков, 1989; Gemici, Feliz, 2001; Чудаев, 2003; Gallois, 2007; Mottl et al., 2011; Ármannsson, 2016; и др.].

Все азотные термальные воды по химическому составу, в соответствии с классификацией С.А. Щукарева, относятся либо к гидрокарбонатным натриевым ( $\text{HCO}_3^-$ —Na), либо гидрокарбонатно-сульфатным натриевым ( $\text{HCO}_3^-$ — $\text{SO}_4$ —Na). Общая минерализация первых колеблется от 0.26 до 0.42 г/л (среднее 0.36 г/л), вторых от 0.28 до 0.38 г/л (среднее 0.34 г/л), т.е. соленость практически одинакова. Данные типы вод также близки и по средним значениям pH, которые равны 8.73 и 8.87 соответственно. Хотя рост солености рассматриваемых вод происходит в основном за счет карбонатных и, в меньшей степени, сульфатных анионов (рис. 2, а), в то же время значения pH с ростом их солености уменьшаются (см. рис. 2, б) [Sun et al., 2016, 2017; Shvartsev et al., 2018].

Почему проявляется такая необычная зависимость? В этой связи напомним, что в азотных термах происходят два разнонаправленных процесса формирования pH. Поскольку азотные термы распространены в пределах гранитных пород, сложенных полевыми шпатами, плагиоклазами и т.д., одним из процессов формирования кислотно-щелочной обстановки водной среды является гидролиз алюмосиликатов, например, по реакции (1):



при протекании которой образуется гидроксильная группа  $\text{OH}^-$ . Последняя обычно нейтрализуется кислотами, в первую очередь по реакции с  $\text{CO}_2$  [Шварцев, Ван, 2006].



Таблица 2. Химический состав (мг/л) и другие параметры азотных термальных вод провинции

Группа	№ пробы	pH	M*	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	$p_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-3}$ атм	H <sub>2</sub> S	Химический тип
I	17-2	9.05	259	10.8	114	19	4.6	62	6.3	0.04	0.88	35	6.1	0.38	2.16	$\text{HCO}_3^-$ —Na
	17-8	8.97	269	30.0	87	23	4.9	73	6.0	0.005	2.76	32	10.8	0.05	27.63	»
	15-7	8.70	324	12.2	127	17	6.2	72	3.8	0.02	1.98	68	15.6	0.45	0.03	»
	15-9	8.50	376	6.9	131	18	4.3	76	4.2	0.05	5.09	116	14.6	0.07	0.071	»
	L-5	8.61	377	8.0	174	13	5.0	89	2.1	0.15	1.70	70	14.0	0.12	—	»
	L-2	8.78	407	11.0	174	13	5.1	96	2.7	0.69	2.67	90	15.0	0.10	—	»
	L-3	8.62	408	8.3	186	11	5.4	110	1.9	0.1	1.56	70	15.0	0.15	—	»
	L-1	8.60	421	8.6	186	14	5.5	110	1.7	0.1	2.13	80	15.0	0.11	—	»
Среднее	8.73	355	12.0	147	16	5.1	86	3.6	0.14	2.35	70	13.3	0.18	7.47	—	
II	17-7	9.02	276	14.4	53	55	1.5	55	5.1	0.05	2.68	86	2.8	0.03	4.22	$\text{HCO}_3^-$ — $\text{SO}_4$ —Na
	15-10	9.25	356	30.5	67	56	6	90	2.4	0.03	3.06	110	14.6	0.07	0.103	»
	17-6	8.72	369	3.6	77	104	6.7	83	8.1	0.047	2.74	78	5.7	0.09	0.93	»
	15-8	8.5	375	18.3	94	44	3.9	59	6.4	0.14	4.49	134	10.3	0.05	0.011	»
Среднее	8.87	344	16.7	73	65	4.5	72	5.5	0.07	3.24	102	8.4	0.06	1.32	—	
Среднее для азотных терм	8.80	350	14.3	110	40	4.8	79	4.5	0.11	2.79	86	10.8	0.12	4.39	$\text{HCO}_3^-$ —Na	

\*M — минерализация.

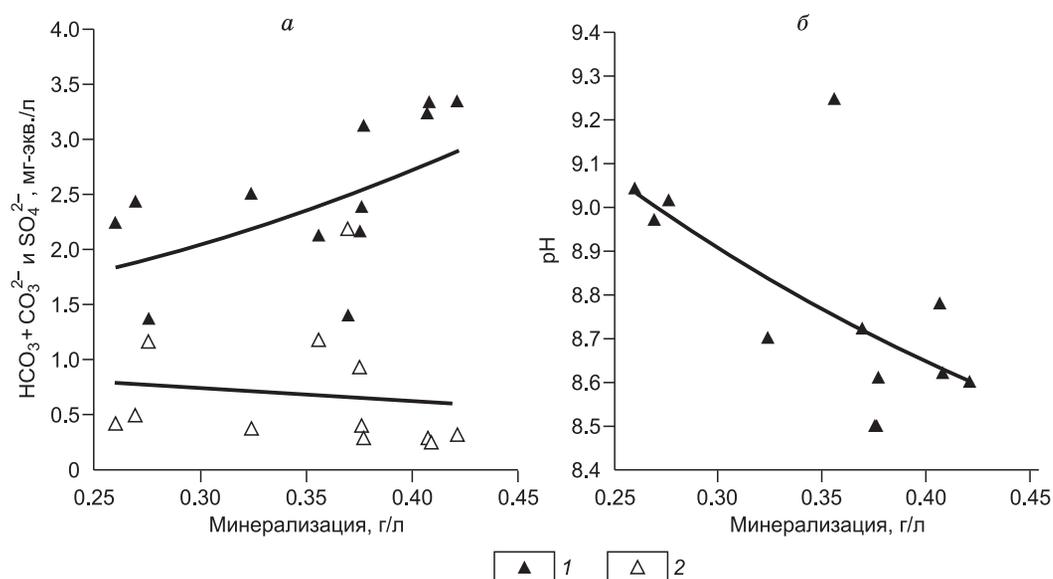
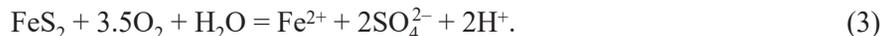


Рис. 2. Связь солености азотных терм с содержанием карбонатных и сульфатных ионов (а) и рН (б).

1 — карбонатные ионы; 2 — сульфатные ионы.

При прочих равных условиях чем ниже  $p_{\text{CO}_2}$ , тем выше рН раствора. Значения последнего растут по мере увеличения содержаний катионов в растворе (в данном случае  $\text{Na}^+$ ). Поэтому обычно по мере роста солености любой воды растет и значение ее рН [Шварцев, 1998].

Но в азотных термах имеет место и другой (противоположный) процесс. Речь идет о влиянии иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , который в этих условиях образуется за счет окисления сульфидов железа по реакции (3)



В результате окисления сульфидов Fe рН раствора уменьшается, а содержания сульфатов растут. Поэтому итоговая картина связи рН и TDS в термальных водах часто оказывается сложной [Плюснин и др., 2013], поскольку определяется соотношением поступающих в раствор кислот и щелочей, а оно меняется.

Еще один фактор, который активно влияет на соленость терм, — температура. Анализ полученных данных показывает, что соленость азотных термальных вод с температурой растет (рис. 3, а), а их рН уменьшается (см. рис. 3, б). Поскольку температура терм определяется глубиной проникновения в

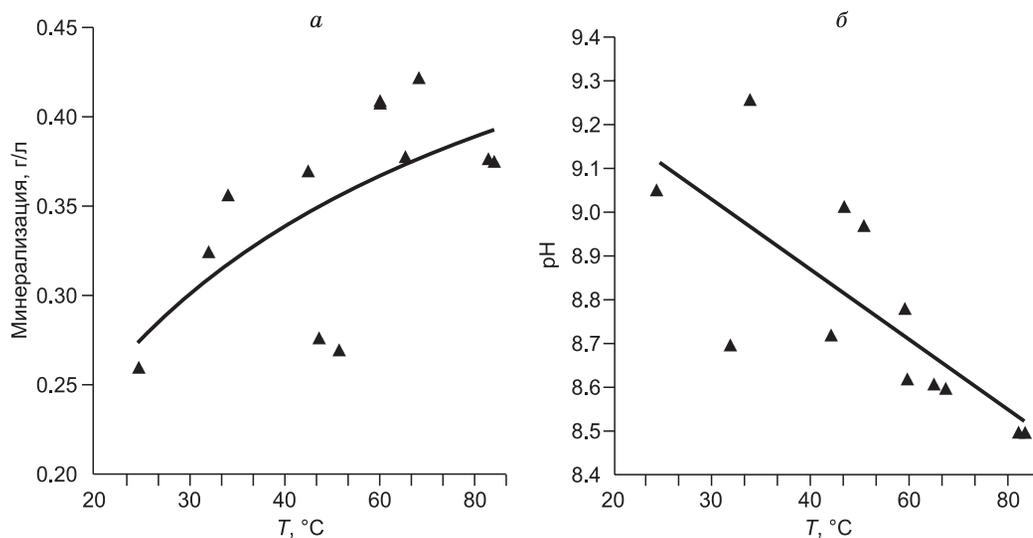


Рис. 3. Связь солености (а) и рН (б) азотных термальных вод с температурой.

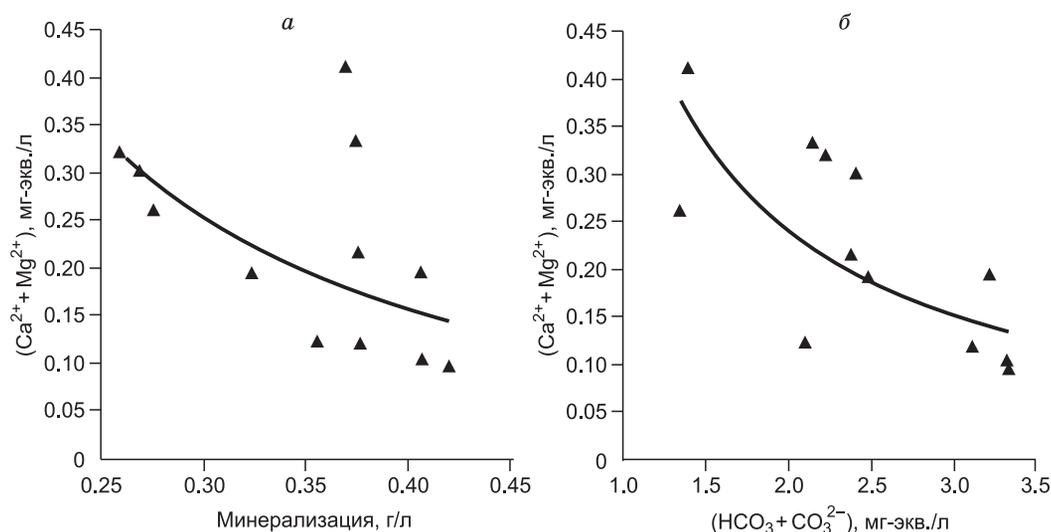


Рис. 4. Зависимость суммы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  от солёности (а) и суммы карбонатных ионов (б) в азотных термах.

недра Земли, это влияет и на продолжительность взаимодействия их с горными породами. Чем глубже в недра проникали воды, тем более длительное время они взаимодействовали с горными породами, что в условиях равновесно-неравновесного состояния системы вода—порода обеспечивает их более высокую солёность [Шварцев и др., 2015]. В то же время более глубокие горизонты содержат и более высокие концентрации  $CO_2$ , что приводит к уменьшению pH таких вод (см. рис. 3, б). При этом необходимо иметь в виду, что температура горячих родников, замеряемая на поверхности земли, обычно ниже максимальной, которая наблюдается на глубине [Fournier, 1991; Mutlu, 1998; Dulanya et al., 2010].

Еще одна особенность изученных нами терм состоит в необычном соотношении катионов, среди которых резко доминирует  $Na^+$ , содержания же  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$  во всех типах азотных терм очень низкие. Важно обратить внимание на необычную связь этих элементов с минерализацией термальных вод. Так, содержание суммы ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в азотных термах уменьшается не только с ростом TDS (рис. 4, а), но и с увеличением суммы карбонатных ионов (см. рис. 4, б). Все это косвенно свидетельствует о равновесии азотных терм с карбонатными минералами: кальцитом, магнезитом и доломитом, которые связывают ионы Ca и Mg, обеспечивая уменьшение их содержаний по мере роста температуры в связи с уменьшением растворимости карбонатов.

В отличие от поведения  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , содержания  $SiO_2$  и  $F^-$  относительно велики. Среднее содержание фтора выше в 2.2 раза, чем  $Ca^{2+}$ , и в 102 раза, чем  $Mg^{2+}$ , а  $SiO_2$  соответственно в 19.1 и 782 раза

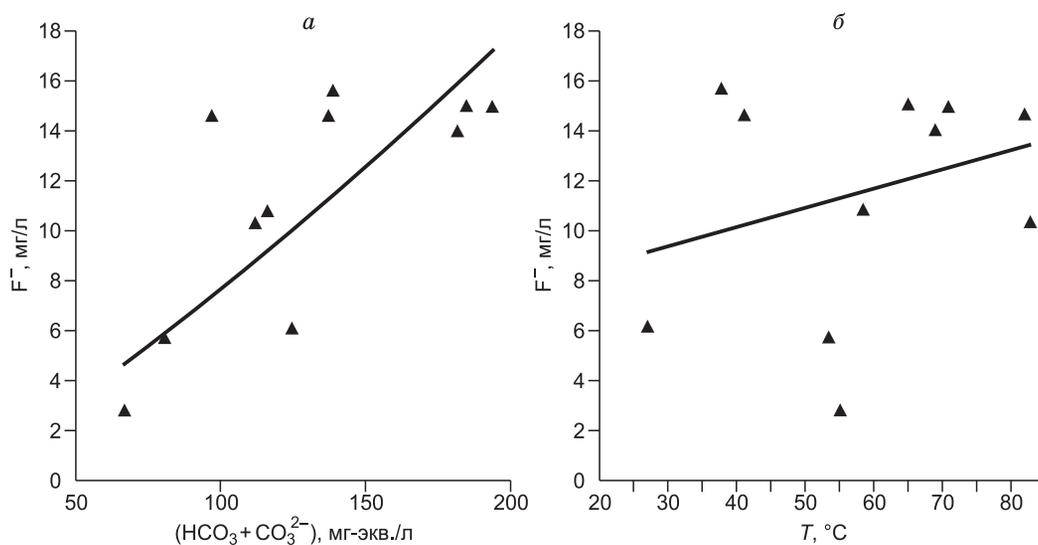
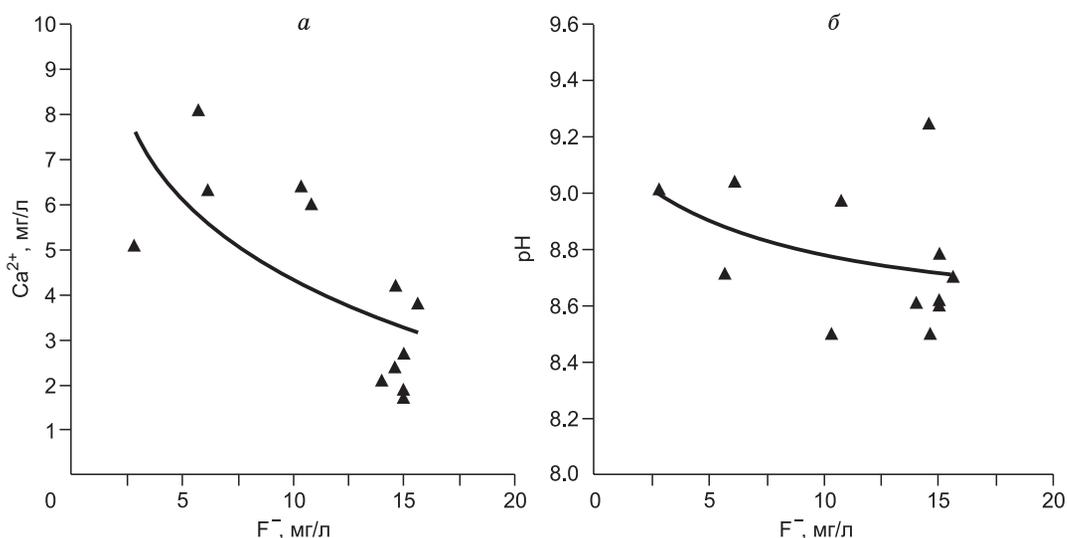


Рис. 5. Связь содержаний фтора в азотных термах с суммой карбонатных ионов (а) и температурой (б).



**Рис. 6.** Связь содержания фтора с концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  (а) и рН азотных термальных вод (б) провинции Цзянси.

(см. табл. 2). При этом наиболее высокие концентрации фтора характерны для терм  $\text{HCO}_3\text{—Na}$  типа (среднее 13.3 мг/л), в меньшей степени для  $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$  типа (среднее 8.4 мг/л). Содержания  $\text{SiO}_2$ , наоборот, выше в водах второй группы и составляют в среднем 102 мг/л, а в первой только 70 мг/л. Важно также, что содержание фтора в азотных термах растет с увеличением концентрации карбонатных ионов (рис. 5, а) и, за исключением двух точек, с ростом температуры (см. рис. 5, б). В то же время обратная зависимость содержания фтора наблюдается с  $\text{Ca}^{2+}$  и рН (рис. 6). Такие зависимости отмечал в своих работах К. Абэ [Abe, 1986].

Наличие высоких содержаний фтора и кремния в азотных термальных водах — хорошо известный факт в науке. Чаще всего концентрации фтора в азотных термах составляют 10—50 мг/л [Замана, 2000; Seelig, Bucher, 2010; Deng et al., 2011; Плюснин и др., 2013; Krunić et al., 2013; Kaasalainen et al., 2015], но имеются случаи, когда содержание F превышает 100 мг/л [Басков, Суриков, 1989] и достигает 145 мг/л в термальных водах Японии [Kokubu, 1988]. Содержания  $\text{SiO}_2$ , в свою очередь, чаще всего составляют от 30 до 150 мг/л [Кононов, 1983; Pasvanoğlu, 2013; Alcicek et al., 2016], но в отдельных случаях могут достигать 500—700 мг/л. Например, О.В. Чудаев [2003] для вод Мутновской геотермальной системы (Камчатка) приводит данные, что вода кратера при температуре 96.1 °С и рН 8.3 содержит  $\text{SiO}_2$  в количестве 775 мг/л.

Примерно 70 % азотных терм содержат сероводород, но его концентрации, как правило, невысоки. За исключением трех точек его содержание составляет менее 1 мг/л. Наиболее высокая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  обнаружена в точке 17-8 и равна 27.63 мг/л.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ УГЛЕКИСЛЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Углекислые термальные воды по своему составу существенно отличаются от азотных: они являются более минерализованными, более кислыми, содержат большое количество  $\text{CO}_2$ , характеризуются более высоким содержанием практически всех химических компонентов, кроме  $\text{SiO}_2$  и F (табл. 3). Соленость углекислых терм колеблется в широких пределах от 0.3 до 3.9 г/л, среднее 1.4 г/л. Значения рН также различны: от 6.7 до 7.8, среднее 7.0. Среди анионов доминирует  $\text{HCO}_3^-$ , и только в одной пробе 15-3 —  $\text{SO}_4^{2-}$ . По химическому типу среди углекислых вод преобладают  $\text{HCO}_3\text{—Na}$ , далее следуют  $\text{HCO}_3\text{—Na—Ca}$  и  $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$  [Sun et al., 2016, 2017; Shvartsev et al., 2018].

Первый химический тип углекислых вод ( $\text{HCO}_3\text{—Na}$  и  $\text{HCO}_3\text{—Na—Ca}$ ) преобладает среди изученных нами. Его доля составляет 52.9 %. Необычно, что к этому типу относятся как самые пресные воды с минерализацией от 0.30 до 0.52 г/л, среднее 0.4 г/л (I<sup>a</sup> группа), так и наиболее соленые с минерализацией от 2.7 до 3.9 г/л, среднее 3.3 г/л (I<sup>b</sup> группа) (см. табл. 3). Промежуточное положение занимают  $\text{HCO}_3\text{—Ca}$  углекислые термы (II группа) и  $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$  (III группа) [Shvartsev et al., 2018].

Анализ особенностей химического состава углекислых термальных вод всех групп показал, что главным фактором, контролирующим их состав и соленость, является парциальное давление  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$ ) в водоносном горизонте. Чем выше  $p_{\text{CO}_2}$ , тем выше и соленость углекислых термальных вод, но ниже рН (рис. 7).

Таблица 3. Химический состав (мг/л) и другие параметры углекислых термальных вод провинции Цзянси

Группа	№ пробы	T, °C	pH	M*	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	pCO <sub>2</sub> , ·10 <sup>-3</sup> атм.	H <sub>2</sub> S	Химический тип
I <sup>a</sup>	H-4	73	7.30	299	106	17	8.5	72	9.9	0.09	3.1	81	1.6	1.2	—	HCO <sub>3</sub> —Na
	15-5-1	71	7.50	351	146	23	6.4	70	12.4	0.05	2.7	77	11.7	19.4	—	»
	15-5	72	7.53	364	146	26	7.1	71	12.2	0.07	3.7	83	14.3	1.0	0.009	»
	H-3	37	6.74	459	217	27	8.5	94	29.1	0.09	4.4	78	1.7	54.5	—	HCO <sub>3</sub> —Na—Ca
	15-6	43	6.86	521	250	25	5.0	91	24.5	0.5	8.3	107	9.4	34.1	0.037	HCO <sub>3</sub> —Na
Среднее		59	7.19	399	173	24	7.1	80	17.6	0.16	4.4	85	7.7	22.0	0.023	—
I <sup>b</sup>	H-6	48	6.77	2770	1428	300	35.1	711	107.8	6.74	43.2	135	3.2	150.4	—	HCO <sub>3</sub> —Na
	15-4	55	6.78	3129	1820	257	35.5	703	90	6.1	59.2	151	7.2	123.6	0.012	»
	H-1	25	6.52	3331	1886	325	81.2	699	138.5	15.37	84.6	99	2.9	1379.4	—	»
	H-5	27	6.50	3869	2253	350	50.7	970	106.9	10.42	82	43	3.6	1460.3	—	»
Среднее		39	6.64	3275	1847	308	50.6	771	110.8	9.66	67.3	107	4.2	778.4	0.012	—
II	15-2-1	41	6.91	287	127	38	2.7	9	51	3.0	6.0	45	4.7	18.0	—	HCO <sub>3</sub> —Ca
	17-4	29	7.39	356	229	27	2.0	4	64.9	10.9	0.78	18	0.5	27.0	0.11	»
	17-5	32	7.35	450	320	6	3.4	2	89	13.1	0.56	16	0.1	33.5	0.35	»
	15-1	36	6.3	1263	744	43	10.8	132	130	15.5	102.2	80	4.9	373.1	—	HCO <sub>3</sub> —Ca—Na
Среднее		35	6.99	589	355	28	4.7	37	83.7	10.63	27	40	2.6	112.9	0.23	—
III	H-2	48	6.67	2815	1004	765	70.2	679	117.1	10.95	71.8	94	2.9	125.0	—	HCO <sub>3</sub> —SO <sub>4</sub> —Na
	H-7	44	6.63	718	277	115	28.7	154	52.3	0.33	6.8	82	1.9	52.5	—	HCO <sub>3</sub> —SO <sub>4</sub> — Na—Ca
	15-2-2	53	7.64	346	140	50	2.1	12	61.8	2.89	15.2	57	4.6	2.5	0.383	HCO <sub>3</sub> —SO <sub>4</sub> —Ca
	15-3	58	7.77	987	98	465	16.9	221	39	0.15	19.5	118	9.6	0.8	0.014	SO <sub>4</sub> —Na—Ca
Среднее		51	7.18	1217	380	349	29.5	267	67.6	3.58	28.3	88	4.8	45.2	0.199	—
Среднее для углекислых терм		46	7.00	1370	689	177	23.0	288	69.9	6.01	31.9	80	4.8	239.6	0.116	—

Такая зависимость обусловлена тем, что рост  $p_{CO_2}$  резко активизирует гидролиз алюмосиликатов углекислыми термами, что приводит к росту их солености. Одновременно гидроксильная группа OH- взаимодействует с CO<sub>2</sub> по реакции (2), что ведет к уменьшению pH. Низкое значение  $p_{CO_2}$  в меньшей степени нейтрализует OH-, что обеспечивает рост pH. Поскольку растворимость CO<sub>2</sub> с ростом температуры уменьшается, то более горячие воды оказываются менее солеными, но более щелочными (рис. 8).

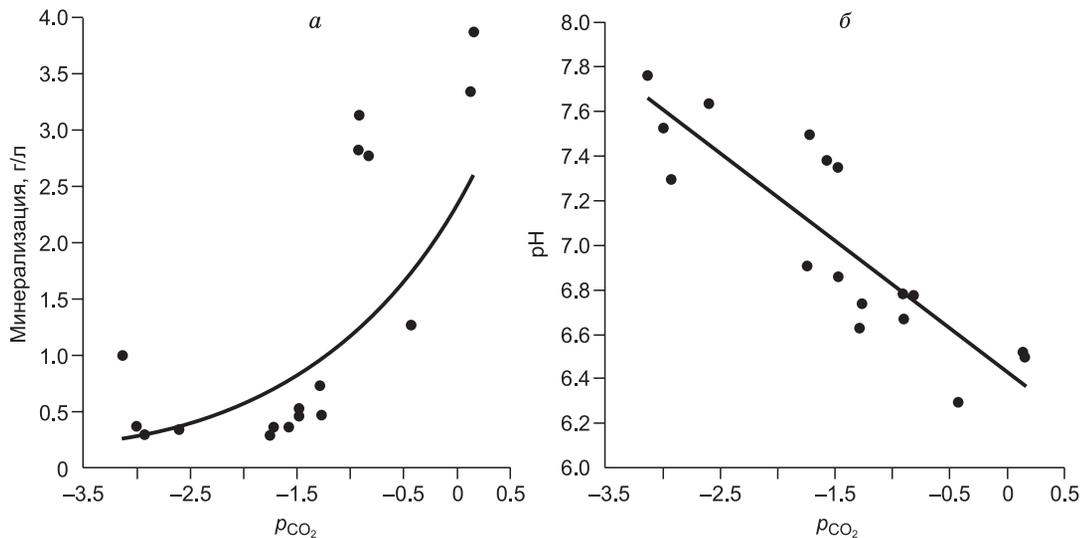


Рис. 7. Связь солености углекислых термальных вод (а) и их значений pH (б) с парциальным давлением CO<sub>2</sub>.

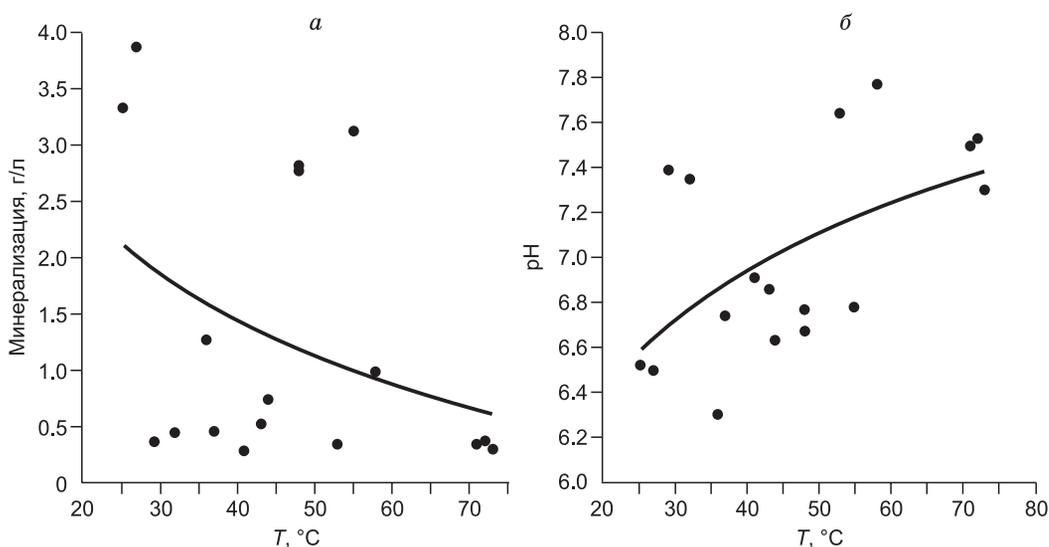


Рис. 8. Зависимость солености (а) и значений рН (б) углекислых термальных вод от их температуры.

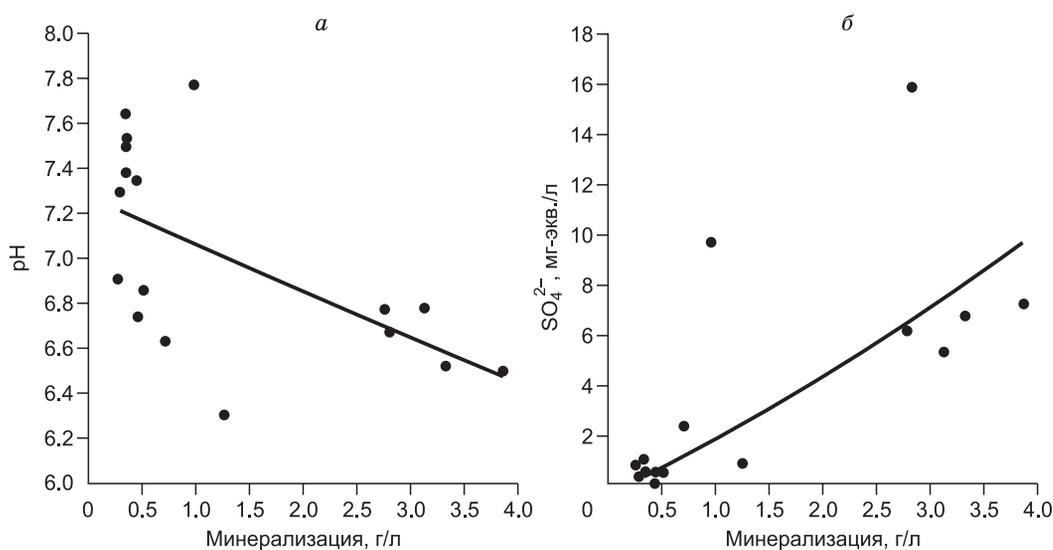


Рис. 9. Зависимость значений рН (а) и содержаний сульфатов (б) от минерализации.

Зависимость между соленостью и рН углекислых терм также носит достаточно необычный характер, что может объясняться процессом окисления сульфидов с образованием сульфат-ионов (см. табл. 3, рис. 9).

В отличие от азотных терм, углекислые содержат незначительное количество H<sub>2</sub>S (см. табл. 3). При этом наблюдается некоторая зависимость между количеством сероводорода и  $p_{\text{CO}_2}$ . Так, с ростом  $p_{\text{CO}_2}$  содержания H<sub>2</sub>S уменьшаются, хотя углекислые термы содержат SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в значительно больших количествах, чем азотные (см. табл. 2, 3). Связано это, вероятно, с тем, что наличие CO<sub>2</sub> затрудняет снижение Eh в термах. Тем не менее наличие даже незначительных количеств H<sub>2</sub>S существенно влияет на характер геохимической среды терм, включая рН, что значительно усложняет связи отдельных элементов с рН и соленостью терм.

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ РЕГИОНА

Для установления генетического типа исследуемых терм изучен изотопный состав воды 16 проб, 8 из которых являются углекислыми и 8 — азотными (табл. 4). Сравнительный анализ полученных данных и изотопного состава атмосферных осадков региона, которые были изучены ранее [Zhou, 1996; Sun, 1998; Sun, Li, 2001], показал, что все точки азотных и углекислых термальных вод ложатся вдоль мест-

Таблица 4.

Изотопный состав термальных вод провинции Цзянси, ‰

№ пробы	$\delta D_{VSMOW}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$	№ пробы	$\delta D_{VSMOW}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$
Углекислые термальные воды			Азотные термальные воды		
15-1	-53.1	-6.3	15-7	-57.8	-7.2
15-4	-55.9	-6.1	15-10	-66.6	-8.0
15-6	-61.0	-6.7	15-8	-59.6	-6.5
15-2-1	-47.9	-6.2	15-9	-66.2	-7.3
15-5	-60.6	-6.7	17-2	-61.8	-7.2
15-2-2	-55.0	-6.1	17-6	-59.4	-7.8
15-3	-59.0	-6.9	17-7	-53.5	-7.5
17-4	-53.1	-6.7	17-8	-62.8	-8.9

ной линии метеорных вод (рис. 10). Следовательно, все термы региона по генезису можно отнести к метеорным.

Вместе с тем полученные данные показывают, что изотопный состав всех термальных вод имеет значительный сдвиг от линии атмосферных осадков в сторону утяжеления по  $^{18}O$ . Этот факт свидетельствует, что и те, и другие термальные воды достаточно длительное время взаимодействовали с алюмосиликатными минералами горных пород эндогенного генезиса, которые изначально отличаются высокими значениями  $^{18}O$  [Галимов, 1968]. В процессе такого взаимодействия подземные воды, непрерывно растворяя эндогенные алюмосиликаты, обогащаются изотопами  $^{18}O$ , что и обеспечивает значительное отклонение расположения точек терм от местной линии атмосферных осадков. Изотопное отклонение у разных типов вод неодинаково в связи с тем, что у азотных и углекислых терм, вероятно, разное время взаимодействия с алюмосиликатами, глубина погружения вод тоже разная и т.д. Необходимо сказать о геохимической среде, которая также влияет на масштабы изотопного обмена  $^{18}O$ . Так, в пробах 17-8 и 17-7 обнаружены наиболее высокие содержания  $H_2S$  (см. табл. 2), и именно эти точки на рис. 10 располагаются практически на местной линии метеорных вод, потому что у них либо наиболее легкий изотопный состав кислорода (т. 17-8), либо легкий состав водорода (т. 17-7). Дело в том, что при растворении водой эндогенных алюмосиликатов и образовании глин последние обогащаются изотопом  $^{18}O$  и обедняются дейтерием за счет воды. Но при наличии в системе  $CO_2$  вода восполняет потери  $^{18}O$  за счет изотопного обмена с  $CO_2$ . Поэтому вода углекислых терм остается относительно тяжелой (см. табл. 4). Если же в системе  $CO_2$  очень мало и  $p_{CO_2} < 10^{-4}$  атм (см. табл. 2), что характерно для азотных терм с  $H_2S$ , вода остается более легкой по кислороду (см. табл. 4). Более подробно эта проблема освещена нами ранее [Шварцев и др., 2017].

#### РАВНОВЕСИЕ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД С ВЕДУЩИМИ МИНЕРАЛАМИ ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Характер равновесия термальных вод с первичными и вторичными минералами рассчитан в соответствии с известными методиками, основы которых разработаны Р.М. Гаррелсом и Ч.Л. Крайстом [1968], с использованием программного комплекса HydroGeo [Букаты, 2002]. Свободные энергии образования минералов и растворенных химических элементов взяты из работы [Johnson et al., 1992]. Расчеты проводились для температур 25 и 100 °С.

Как показали результаты расчетов, подавляющая часть термальных вод (азотных и углекислых), несмотря на их разные соленость и значения pH, равновесна с кальцитом, магнезитом и флюоритом (рис. 11). Поскольку растворимость карбонатов с повышением температуры уменьшается, степень равновесия с ними термальных вод с глубиной растёт. Исходя из сказанного, мы полагаем, что все термальные воды на некоторой глубине

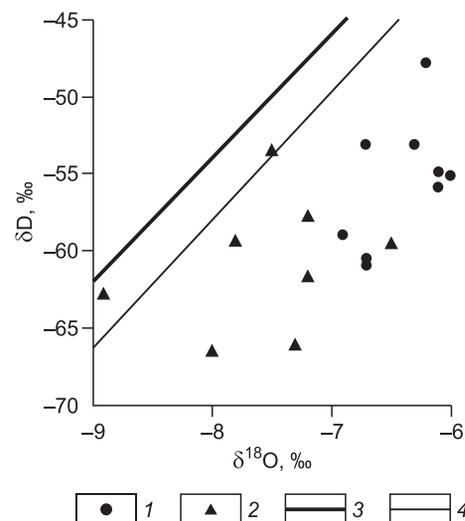
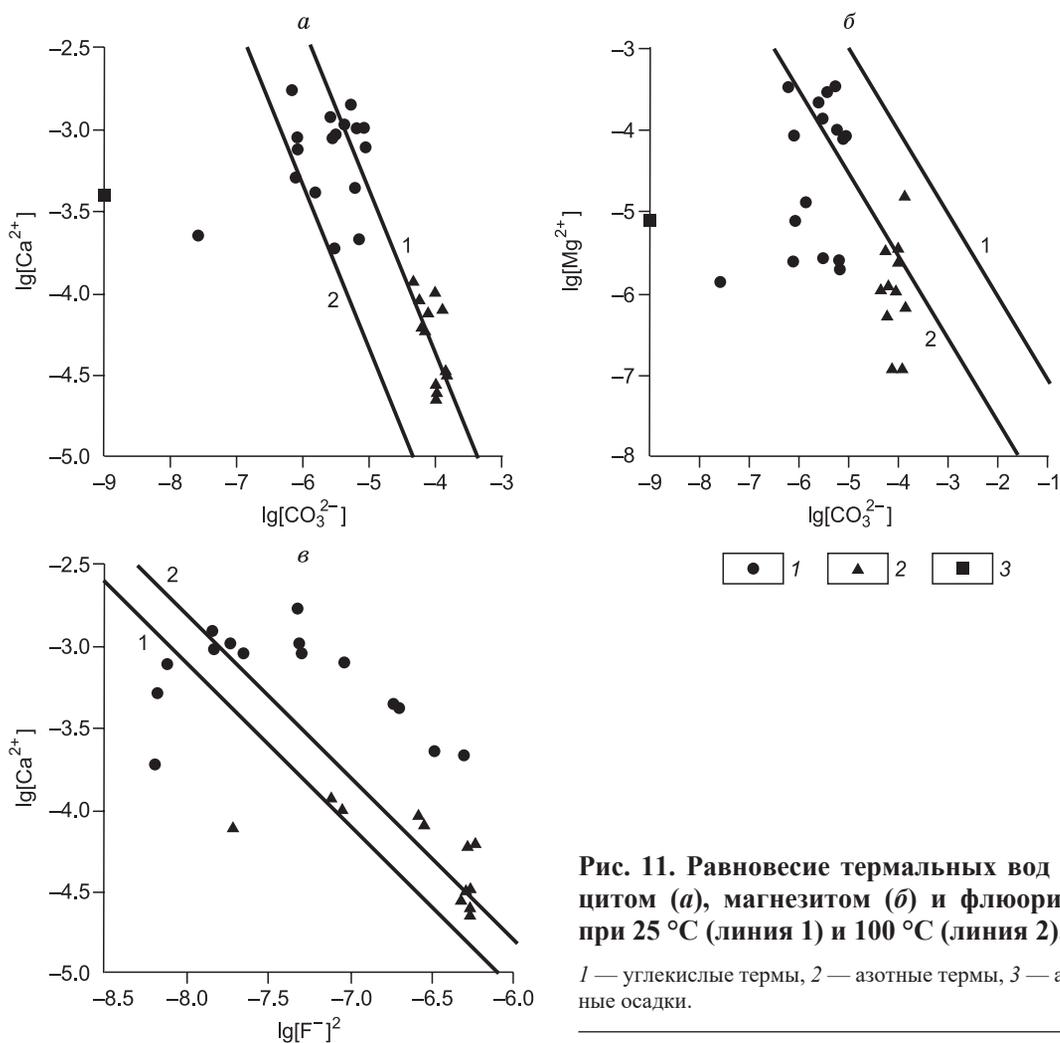


Рис. 10. Соотношение  $\delta D$ — $\delta^{18}O$  для термальных вод и атмосферных осадков провинции Цзянси.

Термальные воды: 1 — углекислые, 2 — азотные; линии метеорных вод: 3 — глобальная, 4 — локальная (провинция Цзянси).



**Рис. 11. Равновесие термальных вод с кальцитом (а), магнезитом (б) и флюоритом (в) при 25 °С (линия 1) и 100 °С (линия 2).**

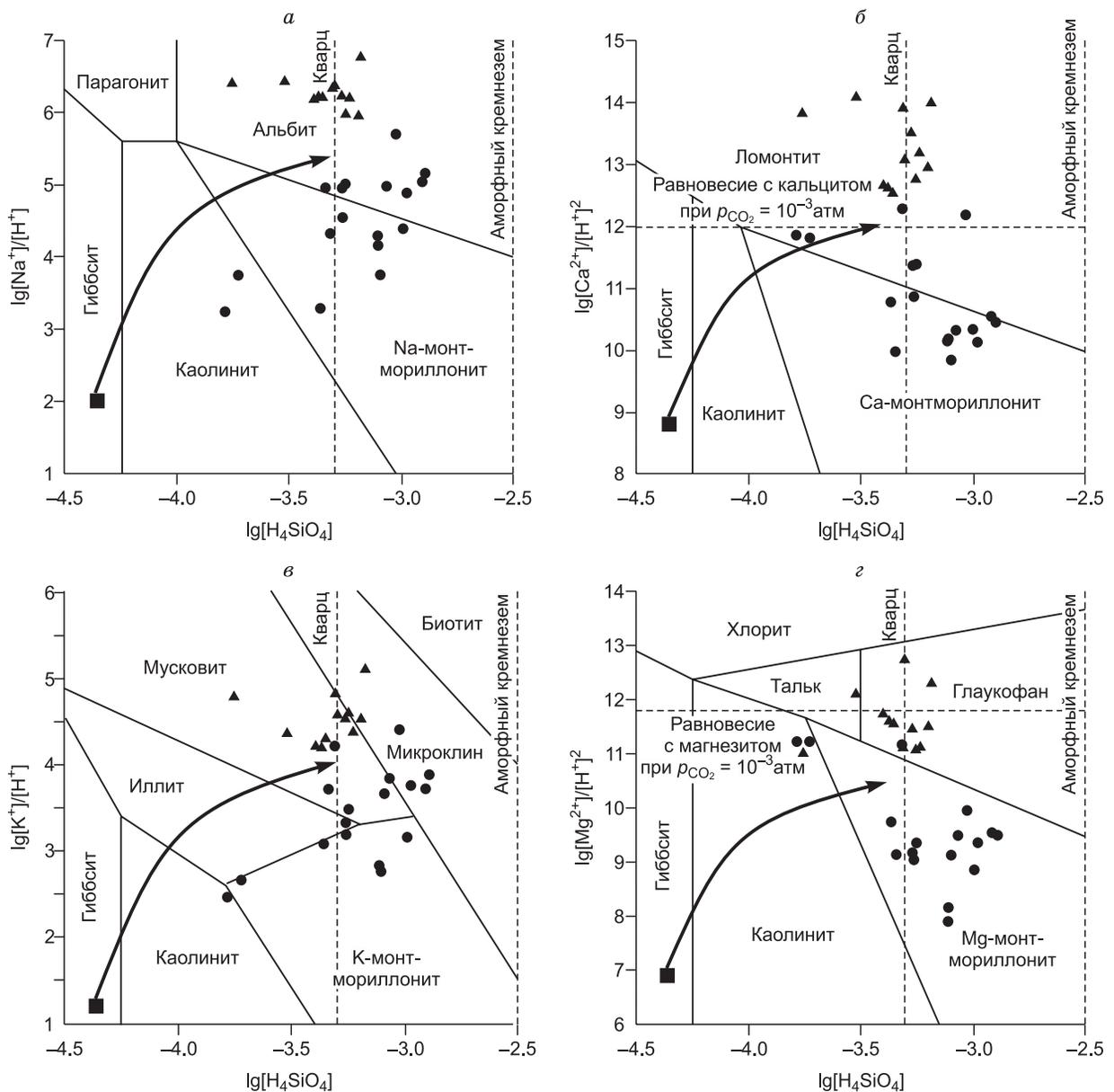
1 — углекислые термы, 2 — азотные термы, 3 — атмосферные осадки.

являются равновесными с карбонатными минералами. По нашему мнению, нарушение равновесия в некоторых точках происходит только при их подъеме к поверхности, охлаждении и разбавлении грунтовыми водами.

Еще одним минералом, насыщающим термы, является флюорит (см. рис. 11, в). Подавляющая часть термальных вод равновесна с этим минералом, как и с карбонатами. Хотя в отличие от последних растворимость флюорита с ростом температуры увеличивается, даже при 100 °С более 50 % проб попадают в поле равновесия с флюоритом, а при наблюдаемой температуре их доля составляет более 70 %. Естественно, что, как и для карбонатных минералов, эффект разбавления терм при подъеме воды к дневной поверхности также имеет место. Насыщение термальных вод флюоритом, как и кальцитом, происходит уже при очень низкой их солёности (0.2—0.3 г/л, если рН воды > 8.2). Оказывается, что в термах, в отличие от вод зоны гипергенеза [Шварцев, 1998], параметры гидрогеохимической среды при осаждении кальцита и флюорита весьма близки, хотя в первом случае кальций осаждается с  $\text{CO}_3^{2-}$ , а во втором — с  $\text{F}^-$ .

Более сложная картина равновесия терм наблюдается с алюмосиликатными минералами (рис. 12), которые доминируют во вмещающих породах региона. В этом случае, в отличие от карбонатных и фторидных минералов, бросается в глаза совершенно разный характер равновесия азотных и углекислых термальных вод. Если первые равновесны с такими минералами, как ломонтит, альбит, тальк, глаукофан, мусковит, микроклин, то вторые — преимущественно с монтмориллонитом, реже с иллитом и каолинитом, т.е. с минералами, которые развиваются преимущественно в коре выветривания, и относительно редко с ломонтитом, альбитом, мусковитом и микроклином. Причина этого явления кроется в величине рН. Азотные термы отличаются высокими значениями рН по сравнению с углекислыми, что и обеспечивает сдвиг их равновесия в поле устойчивости более экзотических минералов [Шварцев и др., 2015].

На рисунке 12 приведены данные термодинамических расчетов равновесий терм с некоторыми силикатами и алюмосиликатами минералами. Поля устойчивости основных минералов, таких как ано-



**Рис. 12. Равновесие термальных вод с алюмосиликатными минералами.**

*а* — в системе  $\text{HCl—H}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—SiO}_2$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *б* — в системе  $\text{HCl—H}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *в* — в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *г* — в системе  $\text{HCl—H}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Усл. обозн. см. на рис. 11.

тит, лабрадор, форстерит, авгит, на графиках расположены значительно выше. Оказалось, что все магматические алюмосиликаты Ca, Mg и Fe, которые составляют основу пород (анортит, лабрадор, фаялит, форстерит, авгит), а также энстатит, диопсид, гейландит, алмандин, гроссуляр, пироп, геленит постоянно неравновесны с термами любого состава, которые их всегда растворяют и формируют различные вторичные минералы. При этом состав таких аутигенных минералов не остается постоянным, а меняется по мере увеличения времени взаимодействия воды с горными породами.

Как видно из рис. 12, после попадания атмосферных осадков в горные породы первым минералом, который формируется в этой системе, оказывается каолинит. Затем, после некоторого времени взаимодействия формируются монтмориллонит, иллит и кальцит, т.е. минералы, типичные для зоны гипергенеза. Но по мере движения воды вглубь [Shvartsev et al., 2018], среди вторичных минералов появляются альбит, ломонтит, мусковит, микроклин, биотит, глаукофан, тальк, хлорит и др., т.е. минералы гидротермального происхождения. При этом такая ассоциация вторичных минералов характерна для азотных терм и значительно реже для углекислых, которые эту стадию вторичного минералообразования достигают редко.

Следовательно, несмотря на то, что минерализация азотных терм в 5—10 раз ниже углекислых (см. табл. 2, 3), первый тип вод значительно опережает второй в эволюции своего состава и связанного с этим вторичного минералообразования. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что средние значения рН азотных терм в 1.26 раза выше углекислых. Иными словами, первые содержат почти в 60 раз больше  $\text{OH}^-$ , чем вторые. В щелочных условиях процесс вторичного минералообразования ускоряется, что препятствует накоплению химических элементов в растворе, а следовательно, замедляет рост солености терм. Проблему низкой солености и одновременно высоких значений рН азотных терм мы обсудим далее, а сейчас вернемся к равновесию.

Проведенный анализ состояния равновесия термальных вод с различными минералами показал, что оно носит сложный характер. Вода одновременно неравновесна с одними минералами, которые она растворяет, но равновесна с другими, которые она образует. Такой характер равновесия один из авторов статьи еще в 1978 г. назвал равновесно-неравновесным [Шварцев, 1991, 1995, 1998]. Равновесно-неравновесное состояние системы вода—порода хорошо увязывается с фактом, что взаимодействие воды с эндогенными алюмосиликатами протекает по принципу растворение—осаждение, который развивается многими известными учеными [O'Neil, Taylor, 1967; Helgeson, Murphy, 1983; Putnis, 2002; Hellmann et al., 2003; Fu et al., 2009; Zhu, Lu, 2009; и др.].

Следовательно, система вода—порода является равновесно-неравновесной, внутренне противоречивой, способной к образованию новых твердых и жидких продуктов. Взаимодействие воды с породами — это не частное или локальное явление, ограниченное по времени, а глобальный непрерывный процесс строго направленного преобразования водой пород с образованием принципиально новых продуктов. Взаимодействие — это внутреннее состояние системы вода—порода, которое не зависит ни от каких внешних факторов, а определяется составом и структурой воды, без которой она не может существовать. С прекращением взаимодействия исчезает сама система. Важно также, что в природе нет сил, которые могут остановить этот процесс. Наличие внутренних механизмов взаимодействия определяет принципиально новую возможность непрерывной эволюции в системе вода—эндогенные алюмосиликаты [Шварцев, 2012, 2013, 2014, 2016]. Все это значительно меняет наше представление об эволюции окружающего мира, которая носит нелинейный, необратимый и непрерывный характер [Shvartsev, 2009; Шварцев, 2010, 2015], и, в частности, позволяет лучше понять природу эволюции состава термальных вод. Приведенные данные по равновесию терм с минералами горных пород подтверждают это положение.

## ПРИРОДА НИЗКОЙ СОЛЕННОСТИ И ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Данные о содержании растворенных компонентов, чувствительных к температурным изменениям в ходе взаимодействия воды с горными породами, и температура родников терм позволяют с помощью гидрогеохимических методов оценить температуру циркуляции терм. Результаты расчета температуры термальных вод на глубине по Si-геотермометру [Fournier, 1977] показали, что температура азотных терм на глубине составляет от 85 до 147 °С, углекислых — от 62 до 153 °С. С учетом того, что геотермический градиент для провинции Цзянси составляет 25 °С/км [Wan, 2012], то, согласно формуле [Li, Li, 2010], глубина циркуляции азотных терм составляет 2.8—5.3 км, углекислых — 1.8—5.6 км.

Следовательно, термальные воды проникают на глубину 3—5 км, нагреваются до 150 °С, геологически долго взаимодействуют с разными горными породами, со многими неравновесными минералами, которые они непрерывно растворяют, и тем не менее остаются пресными. Особенно это касается азотных терм, соленость которых не превышает 0.4 г/л (см. табл. 2). Такая соленость азотных термальных вод значительно ниже большинства типов вод зоны гипергенеза, которые залегают на небольшой глубине, являются холодными, а возраст их всего несколько тысяч лет [Шварцев, 1998]. Углекислые воды отличаются более высокой минерализацией, достигающей 3.9 г/л (см. табл. 3), но для вод глубоких горизонтов это тоже не много. Ответ на данный вопрос кроется в особенностях эволюции системы вода—порода, к рассмотрению которой мы и перейдем.

Как уже было показано, взаимодействие термальных вод с алюмосиликатными минералами продолжается в течение всего времени их нахождения в горных породах как на этапе их фильтрации вниз по геологическому разрезу, так и при подъеме [Shvartsev et al., 2018]. Но накапливающиеся в растворе за счет растворения эндогенных минералов химические элементы непрерывно связываются вторичными минералами:  $\text{Ca}^{2+}$  — кальцитом, монтмориллонитом, цеолитами и другими алюмосиликатами;  $\text{Mg}^{2+}$  — глаукофаном, хлоритом и цеолитами;  $\text{Na}^+$  — альбитом и цеолитами;  $\text{K}^+$  — биотитом, иллитом, мусковитом, микроклином и т.д.;  $\text{F}^-$  — флюоритом и частично слюдами (см. рис. 11, 12). Наличие перечисленных вторичных минералов подтверждается данными петрографических и минералогических исследований, проведенных в исследуемом регионе [Huang et al., 2002; Legros et al., 2019]. Связывание вторичными минералами накапливающихся в результате растворения эндогенных минералов химиче-

сих элементов позволяет системе достигнуть как химическое, так и динамическое равновесие и устанавливает баланс между количеством поступающих в раствор элементов и выпадающих из него. Но такие вторичные минералы образуются не одновременно, а последовательно, в соответствии с законами их растворимости: первыми образуются малорастворимые минералы, последними — легкорастворимые [Шварцев, 1994, 1995, 1998, 2010, 2012, 2014].

Но в соответствии с законами термодинамики, первым вторичным минералом образуется гиббсит, поскольку при  $pH = 5$  насыщение водного раствора этим минералом в соответствии с реакцией (4)



константа которой при  $25\text{ }^{\circ}C$

$$K = 1 / [Al^{3+}] [OH^{-}]^3 = 10^{33.2}, \quad (5)$$

происходит уже при активности  $Al^{3+}$ , равной  $10^{-6.2}$  моль/л. Такое значение активности достигается достаточно быстро по времени взаимодействия, равном  $T_1$  (см. рис. 13). С этого момента начинается образование гиббсита, а значит и изменение соотношения Al с Si в растворе. Но поскольку взаимодействие воды с эндогенными породами продолжается, а содержание Si в горных породах выше Al, то в отличие от алюминия кремний продолжает концентрироваться в растворе, что в конечном итоге и приводит к равновесию с каолинитом по реакции (6) [Шварцев, 2010, 2012, 2014]



константа которой при  $25\text{ }^{\circ}C$

$$K = 1 / [Al^{3+}]^2 [OH^{-}]^6 [H_4SiO_4]^2 = 10^{7.94}. \quad (7)$$

Такое равновесие при  $pH = 5.0$  наступает только при активности  $H_4SiO_4$ , равной  $10^{-4.7}$  моль/л. Но поскольку каолинит связывает Si и Al в равных количествах, а в раствор поступает Si в 2.74 раза больше, то этот элемент, в отличие от Al, продолжает накапливаться в растворе, что опять же ведет к изменению их соотношения в воде.

При образовании каолинита дефицитным элементом выступает не Si, а Al, т.е. масштабы образования каолинита определяются количеством поступающего в раствор Al, а не Si, поскольку количество последнего избыточно. Поэтому каолинит при своем образовании связывает почти весь поступающий в раствор Al, но не весь Si, а только его часть, нужную для построения кристаллической решетки каолинита.

Следовательно, каолинит формируется позже гиббсита в результате более длительного взаимодействия воды с эндогенными минералами, которое обозначим  $T_2$  (рис. 13). Но поскольку каолинит связывает не весь переходящий в раствор кремний, последний продолжает концентрироваться в воде и после начала образования этого минерала. Но если это так, то, в соответствии с константой реакции (5), при одном и том же значении  $pH$  активность  $Al^{3+}$  не только не может расти, но должна падать, что на-

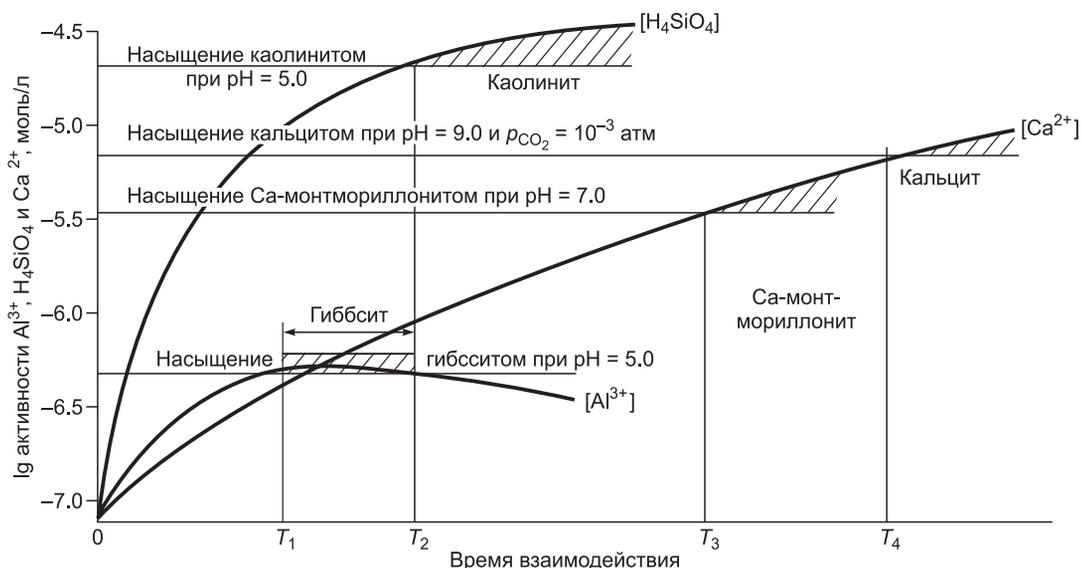


Рис. 13. Схематическое изображение смены состава вторичных минералов в зависимости от времени взаимодействия подземных вод с базальтами.

рушает равновесие с гиббситом, который в этих условиях более не формируется и уступает место каолиниту [Шварцев, 2010, 2012, 2014].

Сохраняющаяся неравновесность в системе вода—порода и после насыщения каолинитом является гарантией продолжения процесса эволюции рассматриваемой системы. Следующим образующимся минералом после каолинита является Са-монтмориллонит — продукт более высоких содержаний в растворе Са, Si и иона OH<sup>-</sup>, который образуется по реакции (8)



константа которой при 25 °С

$$K = 1 / [\text{Ca}^{2+}]^{0.167} [\text{Al}^{3+}]^{2.33} [\text{OH}^-]^{7.32} [\text{H}_4\text{SiO}_4]^{3.67} = 10^{89.3}. \quad (9)$$

Для образования монтмориллонита по сравнению с каолинитом требуется дополнительное время (см. рис. 13), необходимое для накопления в растворе более высоких содержаний Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> и OH<sup>-</sup>. Поэтому он образуется позже гиббсита, каолинита, некоторых минералов Fe, которые мы здесь не рассматриваем [Шварцев, 2010, 2012, 2014].

После формирования монтмориллонита наступает очередь кальцита, который образуется несколько позже (см. рис. 13). Установление равновесия терм с карбонатными и глинистыми минералами является более серьезным геохимическим барьером, который тормозит концентрирование в них Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe, K<sup>+</sup> и Al, содержания которых поэтому остаются в этих водах низкими (см. табл. 2, 3). Глинистые минералы связывают и кремний, но только его часть. Поэтому содержания кремния и натрия в термах продолжают расти. Это обстоятельство обеспечивает формирование и других вторичных минералов. В этих условиях продолжает расти и pH. Рост температуры с глубиной сдвигает карбонатное равновесие в меньшую сторону, что при одном и том же значении pH обеспечивает еще большее уменьшение содержаний Са, Mg и Fe в растворе.

Термальные воды, равновесные с карбонатными и глинистыми минералами, остаются неравновесными со многими эндогенными алюмосиликатами, которые продолжают растворяться, обеспечивая раствор всеми химическими элементами, большая часть из которых тут же связывается вторичными минералами. Но, поскольку концентрации некоторых из элементов (Si<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> и др. (см. табл. 2, 3)) продолжают расти, равновесие сдвигается из области каолинита и монтмориллонита в пограничные с ними области, расположенные выше (см. рис. 12). Равновесие устанавливается с ломонитом, эпидотом, серпентином, анальцитом, парагонитом, пренитом, маргаритом, глаукофаном, хлоритом, тальком и многими другими минералами, которые только частично показаны на рис. 12. И все это при низких содержаниях Са<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Fe в термальных водах (см. табл. 2), которые контролируются поведением карбонатной системы при высоких pH. Тем самым система вода—порода переходит на новый, более высокий, гидротермальный этап развития.

До тех пор, пока эволюция системы не прекратится, концентрации некоторых химических элементов, даже тех, которые ассоциируются с вторичными минералами (например, Si, Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> и K<sup>+</sup>), будут продолжать расти с течением времени из-за разности соотношения элементов в растворенных и осажденных соединениях [Шварцев, 1991]. С повышением температуры на следующем этапе вода становится насыщенной по отношению к основным минеральным фазам гранитных пород (альбит, мусковит, биотит, микроклин и т. д.), и эти минералы больше не будут растворяться, они начинают осаждаться в новые минеральные комплексы. Кроме этого, образование каждой минеральной фазы происходит на определенной стадии эволюции системы вода—порода и контролируется составом и термодинамическими параметрами.

Таким образом, в процессе эволюции системы вода—порода вода стремится к равновесию с большинством минералов горных пород, которые фактически формируются, а не растворяются. Очевидно, что система вода—порода никогда не будет полностью равновесной, поскольку равновесия со многими Са-, Mg- и Fe-алюмосиликатами глубинного генезиса (например, анортит, фаялит, форстерит, диопсид, титанит и т. д.) никогда не может быть достигнуто. Несмотря на то, что в провинции Цзянси преобладают граниты, термальные воды достигают глубин 3—5 км, где могут существовать породы различного состава. Важнейшее значение имеет то, что химические элементы поступают из растворяемых минералов в раствор, который уже достиг равновесия со многими вторичными минералами, и могут выпадать из раствора, образуя минералы.

Поэтому взаимодействие воды с горными породами продолжается даже на больших глубинах, но большая порция химических элементов, поступающих в раствор, осаждается в виде новообразованных минералов. Это позволяет системе достичь как химическое, так и динамическое равновесие и установить баланс между количеством поступающих в раствор и выпадающих из него химических элементов.

Таблица 5. Константы реакций гидролиза некоторых алюмосиликатных и силикатных минералов с H<sub>2</sub>O и с H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> при 100 °C

№	Минерал	Реакция растворения	Константа реакций			
			только с H <sub>2</sub> O		с H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub>	
			lgK	lgY*	lgK	lgY*
1	Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H_2O = K^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 10OH^-$	-120.90	-7.11	-117.40	-6.53
2	Маргарит	$CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2 + 10H_2O = Ca^{2+} + 4Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 14OH^-$	-148.20	-7.06	-141.60	-6.15
3	Парагонит	$NaAl_3Si_3O_{11}H_2O + 10H_2O = Na^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 10OH^-$	-118.60	-6.98	-115.30	-6.41
4	Ломонтит	$CaAlSi_3O_8 + 8H_2O = Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_4SiO_4 + 8OH^-$	-90.53	-6.30	-83.95	-4.94
5	Микроклин	$KAl_3Si_3O_8 + 8H_2O = K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 4OH^-$	-52.11	-5.79	-48.80	-4.07
6	Анальцим	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + 5H_2O = Na^+ + Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 4OH^-$	-46.00	-5.75	-42.68	-4.74
7	Биотит	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 10H_2O = K^+ + 3Fe^{3+} + 3H_4SiO_4 + 10OH^-$	-102.70	-5.70	-99.33	-5.23
8	Альбит	$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O = Na^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 4OH^-$	-50.00	-5.55	-46.71	-4.67
9	Глаукофан	$Na_2Mg_3Al_2Si_{22}(OH)_2 + 22H_2O = 2Na^+ + 3Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 8H_4SiO_4 + 14OH^-$	-151.90	-5.24	-145.30	-4.69
10	Хлорит	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8 + 10H_2O = 6Mg^{2+} + 4H_4SiO_4 + 12OH^-$	-101.90	-4.63	-95.29	-3.97
11	Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 10H_2O = 3Mg^{2+} + 4H_4SiO_4 + 6OH^-$	-58.30	-4.49	-51.75	-3.45

\*Условная константа, отнесенная к числу компонентов реакции в растворе [Шварцев и др., 2007].

Такой баланс ведет к низкой солености термальных вод, которая имеет тенденцию оставаться постоянной или несколько увеличиваться с течением времени.

Почему соленость терм остается низкой? Дело в том, что равновесие с минералами гранитов и цеолитов в щелочной среде наступает при очень невысоких активностях химических элементов, формирующих вторичные минералы [Huang et al., 2002; Legros et al., 2019], потому что константы реакции гидролиза этих минералов очень низкие (табл. 5).

При высоких значениях pH и низких  $p_{CO_2}$  равновесие с этими минералами наступает уже при низких содержаниях в растворе  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , Fe, т.е. при очень низкой солености вод. Это не означает, что в системе прекращается взаимодействие. Оно продолжается, но почти все элементы, попавшие в раствор, тут же выпадают в виде других минералов, хотя их содержание является низким [Huang et al., 2002; Legros et al., 2019].

В том случае, если из внешней среды в систему поступает дополнительное количество кислоты, например CO<sub>2</sub>,  $p_{CO_2}$  раствора растет, при этом pH уменьшается (см. рис. 7). В этом случае равновесие тоже наступает, но при более высоких концентрациях ведущих элементов в растворе или при более высокой его солености.

Следовательно, вода, определяя состав вторичных минералов, выпадающих в осадок, меняет свой собственный состав, что в конечном итоге, с учетом дополнительных элементов, поступающих из растворенных минералов, обеспечивает образование других вторичных минералов. Это, в свою очередь, приводит к дополнительному изменению раствора, а значит — к образованию новых минералов. В этом заключается основная суть эволюции неживой системы вода—порода, которая протекает при любой солености раствора. В случае азотных терм система развивается в условиях низкой солености, потому что отличается высокими значениями pH [Huang et al., 2002; Шварцев, 2017; Legros et al., 2019].

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В провинции Цзянси (Китай) имеются благоприятные геологические и геоморфологические условия для формирования и разгрузки на дневную поверхность азотных и углекислых термальных вод. Это связано в основном с наличием значительных перепадов рельефа территории, тектонической активизации региона в мезозойское время, широким распространением глубоких, но проницаемых разрывных нарушений, часто сбросового типа. Все это определило наличие в регионе достаточно больших гидродинамических систем с длинной зоной транзита подземных вод. В некоторые из таких зон поступает CO<sub>2</sub> из более глубоких горизонтов, в других, наоборот, таких явлений не наблюдается. В первом случае формируются углекислые, во втором — азотные термальные воды.

2. Азотные и углекислые термальные воды достаточно хорошо отличаются друг от друга. Азотные термы являются ультрапресными с минерализацией от 0.26 до 0.42 г/л, среднее 0.35 г/л, сильнощелочными с pH от 8.5 до 9.3, среднее 8.8, отличаются высокими содержаниями SiO<sub>2</sub> и F и др. элементов, но низкими Ca и Mg. Углекислые термы, наоборот, являются более солеными с минерализацией от 0.29 до

3.87 г/л, среднее 1.37 г/л, более кислыми с рН от 6.3 до 7.8, среднее 7.0, имеют близкие к азотным термам средние концентрации  $\text{SiO}_2$ , более высокие Са и Mg, более низкие концентрации F.

3. Практически все термальные воды равновесны с карбонатами (кальцит, магнезит), каолинитом, монтмориллонитом, иллитом. Большая часть азотных терм и небольшая часть углекислых равновесны также с альбитом, мусковитом, микроклином, ломонтитом, глаукофаном, тальком и др. Таким образом, термальные воды с минералами вмещающих пород образуют уникальную равновесно-неравновесную систему, при которой вода растворяет те минералы, с которыми она неравновесна, но одновременно формирует принципиально новые вторичные минералы, равновесные с водой, и поэтому устойчивы в среде, в которой сформировались.

4. Такая равновесно-неравновесная система вода—алюмосиликаты способна к геологически длительной эволюции, суть которой заключается в том, что водный раствор непрерывно концентрирует одни химические элементы, но связывает другие вторичными минералами. При этом происходит не только глубокое изменение состава раствора, но и смена одних вторичных минералов другими.

5. Природа низкой солености азотных терм связана с тем, что отсутствие в них высоких содержаний  $\text{CO}_2$  и других кислот приводит к быстрому росту значений рН, а значит и равновесию с большим количеством вторичных минералов. В результате количество элементов, связываемых вторичными образованиями, быстро достигает равенства с количеством элементов, поступающих в раствор. Установление динамического равновесия между притоком в раствор и оттоком из него элементов тормозит рост солености азотных терм. Такой же баланс элементов в углекислых водах, которые отличаются более высокой кислотностью, наступает значительно позже и в исследуемом регионе не достиг этого уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-55-53122 ГФЕН\_а), РНФ (№ 17-17-01158) и Государственного фонда естественных наук Китая (проект № 41511130031).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Басков Е.А., Суриков С.Н.** Гидротермы Земли. Л., Недра, 1989, 243 с.
- Букаты М.Б.** Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. ТПУ, 2002, т. 305, № 6, с. 348—365.
- Галимов Э.М.** Геохимия стабильных изотопов углерода. М., Недра, 1968, 226 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.
- Замана Л.В.** Фтор в азотных термах Забайкалья // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (11), с. 1575—1581.
- Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф.** Гидрогеология вулканогенов. СПб., Наука, 2010, 395 с.
- Кононов В.И.** Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг). Труды Геологического института АН СССР, 1983, т. 379, 212 с.
- Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К.** Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 647—664.
- Чудаев О.В.** Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток, Дальнаука, 2003, 216 с.
- Шварцев С.Л.** Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991, т. 32 (12), с. 16—50.
- Шварцев С.Л.** К проблеме самоорганизации геологической системы вода—порода // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (4), с. 22—29.
- Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.
- Шварцев С.Л.** С чего началась глобальная эволюция? // Вестник РАН, 2010, т. 80, № 3, с. 235—244.
- Шварцев С.Л.** Внутренняя эволюция геологической системы вода—порода // Вестник РАН, 2012, т. 82, № 3, с. 242—251.
- Шварцев С.Л.** Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН, 2013, т. 83, № 2, с. 124—131.
- Шварцев С.Л.** Как образуются сложности? // Вестник РАН, 2014, т. 84, № 7, с. 618—628.
- Шварцев С.Л.** Основное противоречие, определившее механизмы и направленность глобальной эволюции // Вестник РАН, 2015, т. 85, № 7, с. 632—642.
- Шварцев С.Л.** Неизвестные механизмы гранитизации базальтов // Вестник РАН, 2016, т. 86, № 12, с. 1106—1120.
- Шварцев С.Л.** Эволюция в неживой материи — природа, механизмы, усложнение, самоорганизация // Вестник РАН, 2017, т. 87, № 12, с. 1091—1100.
- Шварцев С.Л., Ван Я.** Геохимия содовых вод межгорного бассейна Датун, провинция Шаньси, Северо-Западный Китай // Геохимия, 2006, № 10, с. 1097—1109.

**Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е.** Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода. В 5 томах. Т. 2: Система вода—порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007, 389 с.

**Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г.** Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования // *Геохимия*, 2015, № 8, с. 720—733.

**Шварцев С.Л., Харитонова Н.А., Лепокурова О.Е., Челноков Г.А.** Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) // *Геология и геофизика*, 2017, т. 58 (1), с. 48—59.

**Abe K.** Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture // *Japan. Bull. Geol. Sur. Jap.*, 1986, v. 37, № 9, p. 479—489.

**Alcicek H., Bulbul A., Alcicek M.C.** Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey) // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2016, v. 309, p. 118—138.

**Ármansson H.** The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas // *Appl. Geochem.*, 2016, v. 66, p. 14—64.

**Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H.** The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 547—566.

**Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B.** Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, № 16, p. 4476—4489.

**Dulanya Z., Morales-Simfors N., Sivertun A.** Comparative study of the silica and cation geothermometry of the Malawi hot springs: Potential alternative energy source // *J. Afr. Earth Sci.*, 2010, v. 57, p. 321—327.

**Ellis A.J., Mahon W.A.J.** Chemistry and geothermal systems. London, Academic Press, 1977, 392 p.

**Fournier R.O.** Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // *Geothermics*, 1977, v. 5, p. 41—50.

**Fournier R.O.** Water geothermometers applied to geothermal energy // Application of geochemistry in geothermal reservoir development. United Nations Institute of Training and Research, Rome, 1991, p. 37—69.

**Fu Q., Konishi H., Xu H., Seyfried W.E., Jr., Zhu C.** Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: I. New experiments at 200 °C and 300 bars // *Chem. Geol.*, 2009, v. 258, № 3—4, p. 125—135.

**Gallois R.** The formation of the hot springs at Bath Spa, UK // *Geol. Mag.*, 2007, v. 144, № 4, p. 741—747.

**Gemici U., Filiz S.** Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2001, v. 110, p. 171—187.

**Giggenbach W.F.** Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, p. 2749—2765.

**Grasby S.E., Hutcheon I., Krouse H.R.** The influence of water—rock interaction on the chemistry of thermal springs in Western Canada // *Appl. Geochem*, 2000, v. 15, № 4, p. 439—454.

**Helgeson H.C., Murphy W.M.** Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solutions as a function of time and surface area in geochemical processes. I: Computational approach // *Mathem. Geol.*, 1983, v. 15, p. 109—130.

**Hellmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L., Thomassin J.-H., Abrioux M.-F.** An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, № 4, p. 192—197.

**Helvachi C.** Hydrogeochemical and hydrogeological integration of thermal waters in the Emet area (Kutahya, Turkey) // *Appl. Geochem.*, 2004, v. 1, p. 105—118.

**Henley R.W., Truesdell A.H., Barton P.B., Jr., Whitney J.A.** Reviews in economic geology. Vol. 1. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Littleton, Society of Economic Geologists, 1984, 267 p.

**Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Hu H., Liu C.S.** Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz—lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China // *Canadian Miner.*, 2002, v. 40, p. 1047—1068.

**Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources.** Regional geology of Jiangxi Province: Geological Memoirs of Ministry of Geology and Mineral Resources. People's Republic of China, Beijing: Geological Publishing House, 1984, v. 1, № 2, 922 p.

**Jiangxi statistical yearbook**, 2015. <http://www.jiangxi.gov.cn/> (accessed 01 February 2016).

**Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.** SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C // *Comput. Geosci.*, 1992, v. 18, p. 899—947.

- Kaasalainen H., Stefánsson A., Giroud N., Arnórsson S.** The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland // *Appl. Geochem.*, 2015, v. 62, p. 207—223.
- Kokubu N.** Fluorine content in natural waters // *Bull. Univ. Elec. Commun.* 1988, v. 1, № 1, p. 173—177.
- Krunić O., Parlić S., Polomčić D., Jovanović M., Erić S.** Origin of fluorine in mineral waters of Bujanovac valley (Serbia, Europe) // *Geochem. Int.*, 2013, v. 51, № 3, p. 205—220.
- Legros H., Richard A., Tarantola A., Kouzmanov K., Mercadier J., Vennemann T., Marignac C., Cuney M., Wang R.C., Charles N., Bailly L., Lespinasse M.Y.** Multiple fluids involved in granite-related W–Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China) // *Chem. Geol.*, 2019, v. 508, p. 92—115.
- Li G., Li F.** The circulation law, sustainable development and utilization of geothermal water in Guanzhong Basin. Science Press, Beijing, 2010, 100 p.
- Li X.** The relationship between distribution of thermal waters and uranium mineralization in Jiangxi // *J. East China Geol. Inst.*, 1979, v. 2, p. 21—29.
- Michard G.** Behavior of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot water from granitic areas // *Chem. Geol.*, 1990, v. 89, p. 117—134.
- Mottl M.J., Seewald J.S., Whet C.G., Tivey M.K., Michael P.J., Proskurowski G., McCollom T.M., Reeves E., Sharkey J., You C.-F., Chan L.-H., Pichler T.** Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, № 4, p. 1013—1038.
- Mutlu H.** Chemical geothermometry and fluid-mineral equilibria for the Omer Gecek thermal waters, Afyon area, Turkey // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1998, v. 80, p. 303—321.
- O'Neil J.R., Taylor H.P.** The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars // *Amer. Miner.*, 1967, v. 52, № 9—10, p. 1414—1437.
- Pasvanoğlu S.** Hydrogeochemistry of thermal and mineralized waters in the Diyadin (Ağrı) area, Eastern Turkey // *Appl. Geochem.*, 2013, v. 38, p. 70—81.
- Putnis A.** Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // *Miner. Mag.*, 2002, v. 66, p. 689—708.
- Seelig U., Bucher K.** Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 9, p. 2581—2595.
- Shvartsev S.L.** Self-organizing abiogenic dissipative structures in the geologic history of the Earth // *Earth Sci. Front.*, 2009, v. 16, № 6, p. 257—275.
- Shvartsev S.L., Sun Z., Borzenko S.V., Gao B., Tokarenko O.G., Zippa E.V.** Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China // *Appl. Geochem.*, 2018, v. 96, p. 113—130.
- Suda K., Gilbert A., Yamada K., Yoshida N., Ueno Y.** Compound and position-specific carbon isotopic signatures of abiogenic hydrocarbons from on-land serpentinite-hosted Hakuba Happo hot spring in Japan // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, v. 206, p. 201—215.
- Sun Zh.** Geothermometry and chemical equilibria of geothermal fluids from Hveragerdi, SW-Iceland, and selected hot springs Jiangxi Province, SE-China. The United Nations University Geothermal Training Programme, 1998, Report 14, p. 373—402.
- Sun Zh., Li X.** Studies of geothermal waters in Jiangxi Province using isotope techniques // *Sci. China, Series E*, 2001, v. 44, p. 144—150.
- Sun Zh., Liu J., Gao B.** Hydrogeochemistry and direct use of hot springs in Jiangxi Province, SE-China. Proceedings of the World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 2010, 5 p.
- Sun Zh., Shvartsev S.L., Tokarenko O.G., Zippa E.V., Gao B.** Geochemical peculiarities of nitric thermal waters in Jiangxi Province (SE-China) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. All-Russian scientific conference with international participation on contemporary issues of hydrogeology, engineering geology and hydrogeoecology in Eurasia, 23–27 November 2015, Tomsk, Russia.*, 2016, v. 33, p. 6.
- Sun Zh., Gao B., Shvartsev S., Tokarenko O., Zippa E.** The thermal water geochemistry in Jiangxi Province (SE-China) // *Proc. Earth Planet. Sci.*, 2017, v. 17, p. 940—943.
- Wan T.F.** The tectonics of China. Beijing, Higher Education Press, 2012, 506 p.
- Zhou W.** Studies of geothermal background and isotopic geochemistry of thermal water in Jiangxi Province // *China Nuclear Science and Technology Report*, 1996, 29 p.
- Zhu C., Lu P.** Alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems. 3. Saturation states of product minerals and reaction paths // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, № 11, p. 3171—3200.