МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ АЗОТНЫХ ТЕРМ БАУНТОВСКОЙ ГРУППЫ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ИХ ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТАХ (БАЙКАЛЬСКАЯ РИФТОВАЯ ЗОНА)

Замана Л.В., Аскаров Ш.А.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены возможности гидрогенного (гидротермального) и биогенного образования обнаруженных в цианобактериальных матах Могойского и Шуриндинского термальных источников пирита, флюорита, кальцита, кремнезема, целестина, барита и самородной серы. Только пирит можно считать гидротермальным, не зависящим от бактериальных процессов в матах, образование других минералов прямо или косвенно с ними связано. К собственным биолитам относятся кремнезем и, возможно, целестин, барит и сера.

1. ВВЕДЕНИЕ

Азотные термы Баунтовской группы разгружаются на северо-восточном фланге Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) в бассейне р. Ципа, левого притока р. Витим. В их составе известно семь источников, из которых нами в 2009-2012 гг. опробовано шесть, в том числе один не упоминавшийся ранее в публикациях (*Баунтовский* грязевый). В эту группу входит Могойский источник – наиболее высокотемпературный (83.7°C) в БРЗ с максимальным содержанием фтора (27.0 мг/л) [2] и дебитом (до 100 л/с по [4]), второе место находки когаркоита $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ в России [6]. Еще одна особенность терм данной группы – преобладание в ряде выходов концентраций гидросульфидной серы над сульфатной. Изотопный анализ показал более легкий состав S^{2-} в сравнении с S^{6+} , δS равно 1.2...2.6 и 18.5...36.2‰ соответственно. Это позволило объяснить природу S^{2-} сульфатредукцией, а не глубинным поступлением [3], имеющим место в очагах современного вулканизма, поскольку в последнем случае изотопного разделения серы при окислении не происходит, состав ее разных форм практически одинаков.

На выходах большинства терм развиваются сообщества цианобактерий, с деятельностью которых связывают биогенное образование минералов различных классов, прежде всего карбонатов. Из терм рассматриваемой группы наиболее обильно заселены такими сообществами Могойский и Шуриндинский источники. В их цианобактериальных матах были выявлены отложения пирита, кальцита, флюорита, целестина, барита, аморфного кремнезема и самородной серы [7, в печати], образование их может быть как биогенным, так и гидротермальным (гидрогенным). В настоящем сообщении по данным состава воды этих источников рассмотрен возможный генезис выявленных минералов.

2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Могойский источник (55°28.436' с.ш., 113°26.337' в.д., абс. отм. 1075 м) находится на левобережной террасе р. Могой, левого притока р. Ципа. В нем насчитывается около 40 выходов, образующих термальное поле субширотного простирания протяженностью 170-180 м при ширине до 100 м, ограниченное двумя собирающими термы ручьями с расходами на дату опробования 20-25 л/с в северном и 50-60 л/с в южном [2]. Выходы с наиболее высокими температурами воды локализованы в западной части поля.

Шуриндинский источник (55°13.565' с.ш., 113°30.743' в.д., абс. отм. 1054 м) представлен многочисленными выходами на приустьевом отрезке русла р. Горячей, впадающей в р. Ципа справа. Общая протяженность участка разгрузки терм 0,8-1,0 км, измеренная температура их изменялась от 41,6 до 70,6°C. Суммарный дебит источника 35-40 л/с.

Химико-аналитические исследования водных проб выполнены в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН. Для определения химических компонентов применялись нормативные методы и методики. Кальций и другие катионы (табл. 1), Fe, Sr и Ba находили атомно-абсорбционным методом в пламенном или электротермическом вариантах, F и Cl – потенциометрически с использованием ионоселективных электродов, HCO_3^- и CO_3^{2-} – потенциометрическим титрованием, SO_4^{2-} – турбидиметрическим методом, Si – спектрофотометрически. На сероводород пробы на месте отбора консервировались 2% раствором ацетата цинка и анализировались фотометрическим методом с NN'-диметил-п-фенилендиамином (микро-) или потенциометрически (макроколичество) с фиксацией проб антиоксидантным буфером (смесь трилона Б с аскорбиновой кислотой и едким натром). Температура воды, pH и Eh измерялись на выходах терм.

Таблица 1. Физико-химические компоненты опробованных выходов термальных источников Могойский и Шуриндинский. Концентрации Fe и Ba в мкг/л, остальных – мг/л

Компонент	Источники (дата опробования) / пробы							
	Могойский (17.11.2009 г.)					Шуриндинский (19.11.2009 г.)		
	1	2	3	4	5	1	2	3
T, °C	83.7	76.6	65.3	46.4	37.8	70.6	67.0	57.0
pH	8.85	8.88	8.92	8.86	8.92	8.87	8.88	8.62
Eh, mV	-230	-223	-222	-225	-171	-35	0	32
Na ⁺	124.3	115.3	120.7	121.9	124.5	178.5	178.5	155.5
K ⁺	4.11	4.16	4.27	4.16	4.03	4.20	4.33	4.06
Ca ²⁺	2.12	2.13	2.14	2.38	2.24	6.14	5.73	5.18
Mg ²⁺	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.15	0.12	0.13
HCO ₃ ⁻	180.0	180.0	177.0	170.9	143.4	143.4	143.4	140.4
CO ₃ ²⁻	15.0	9.0	13.5	9.0	12.0	9.0	9.0	3.0
SO ₄ ²⁻	32.8	30.0	40.4	57.5	81.5	175.0	171.0	136.0
S ₂ O ₃ ²⁻	2.24	2.24	2.24	0	13.4	0	11.2	9.0
HS ⁻	13.2	14.5	8.2	11.8	0.20	7.9	0.03	0.13
F ⁻	24.9	24.9	25.4	27.0	25.0	19.0	19.5	17.0
Cl ⁻	23.9	15.5	14.6	14.0	12.5	42.0	39.6	38.1
Si	46.2	49.6	45.0	46.9	43.3	28.9	29.4	28.7
Fe	29.3	26.9	35.5	23.1	32.9	51.7	46.2	46.5
Sr	1.24	0.53	0.51	0.53	0.49	0.25	1.35	1.65
Ba	8.0	11.0	10.0	11.0	10.0	2.1	8.4	9.1

Как видно из табл. 1, термы щелочные. При обычном для азотных терм натриевом составе они относятся к разным химическим типам. В Могойском источнике воды фторидно-гидрокарбонатные кульдурского типа, тогда как Шуриндинские термы гидрокарбонатно-сульфатные аллинского типа [4]. Отличаются они и по общей минерализации воды. В Могойских она не выше 410 мг/л, в Шуриндинских – до 570 мг/л.

Из катионов исключительно низкими концентрациями выделяется магний, что указывает на практически полный переход его во вторичные минеральные фазы. По диаграммам равновесий они представлены монтмориллонитом и Mg-хлоритом (рис. 1).

Расчет произведений концентраций (ПК) компонентов, установленных в бактериальных матах минералов показал, что по пириту, кальциту и флюориту они превышают произведения растворимости (ПР) этих минералов для стандартных условий (табл. 2), тогда как по целестину, бариту и кремнезему термодинамическое равновесие не наступает, их отложение поэтому можно считать биогенным.

Что касается самородной серы, формирующейся при окислении серы S²⁻, а не восстановлении S⁶⁺, то в её отложении микробные сообщества могут участвовать, особенно в тех слу-

чаях, когда тиосульфат преобладает над гидросульфидом (табл. 1).

Рис. 1. Положение азотных терм Баунтовской группы на диаграмме равновесий в системе HCl-H₂O-Al₂O₃-MgO-SiO₂ при 60 °C

В составе вторичных содержащих кальций минералов терм можно было ожидать присутствия ломонтита Ca(Al₂Si₄)O₁₂*4H₂O (рис. 2), выпадение которого в сравнении с флюоритом и

кальцитом, как было показано [1], для терм предпочтительнее, но в бактериальных матах он не обнаружен. Это можно объяснить тем, что необходимый для его образования кремний используется цианобактериями для построения их

чехлов, состоящих из кремнезема, как это установлено минералогическими анализами [7]. В этих условиях становится возможным отложение флюорита и кальцита, найденных в матах.

Таблица 2. Произведения концентраций минералообразующих компонентов в термах Баунтовской группы и произведения растворимости минералов

Источники	Минералы					
	Пирит FeS	Кальцит CaCO ₃	Флюорит CaF ₂	Целестин SrSO ₄	Барит Ba-SO ₄	Кремнезем SiO ₂
Могойский 1	2.13*10 ⁻¹⁰	2.65*10 ⁻⁸	9.10*10 ⁻¹¹	4.83*10 ⁻⁹	1.98*10 ⁻¹¹	1.65*10 ⁻³
2	2.15*10 ⁻¹⁰	1.60*10 ⁻⁸	9.14*10 ⁻¹¹	1.89*10 ⁻⁹	2.48*10 ⁻¹¹	1.77*10 ⁻³
3	1.61*10 ⁻¹⁰	2.41*10 ⁻⁸	9.53*10 ⁻¹¹	2.44*10 ⁻⁹	3.06*10 ⁻¹¹	1.61*10 ⁻³
4	1.51*10 ⁻¹⁰	1.78*10 ⁻⁸	1.20*10 ⁻¹⁰	3.66*10 ⁻⁹	4.81*10 ⁻¹¹	1.68*10 ⁻³
5	3.65*10 ⁻¹²	2.24*10 ⁻⁸	9.70*10 ⁻¹¹	4.76*10 ⁻⁹	4.81*10 ⁻¹¹	1.55*10 ⁻³
Шуриндинский 1	2.33*10 ⁻¹⁰	4.60*10 ⁻⁸	1.54*10 ⁻¹⁰	5.28*10 ⁻⁹	2.78*10 ⁻¹¹	1.03*10 ⁻³
2	7.56*10 ⁻¹³	4.30*10 ⁻⁸	1.51*10 ⁻¹⁰	5.28*10 ⁻⁹	1.09*10 ⁻¹⁰	1.05*10 ⁻³
3	3.30*10 ⁻¹²	1.30*10 ⁻⁸	1.04*10 ⁻¹⁰	2.67*10 ⁻⁹	9.70*10 ⁻¹¹	1.03*10 ⁻³
ПР, 25 °С [5]	5.0*10 ⁻¹⁸	3.8*10 ⁻⁹	4.0*10 ⁻¹¹	3.2*10 ⁻⁷	1.1*10 ⁻¹⁰	2.02*10 ⁻³

Термодинамическое равновесие терм с флюоритом достигается за исключением двух наиболее высокотемпературных выходов Могойского источника, точки ПК по которым при реальных температурах воды находятся ниже линии ПР (рис. 3), построенной по рассчитанным в [1] значениям.

По стоку при охлаждении воды по этим выходам ниже температуры 60 °С термы также становятся равновесными с CaF₂, но образованию его будет препятствовать ломонитовый барьер. Тем не менее, в составе минеральных отложений отмечалось наличие фторида кальция [4].

Частично он может быть представлен флюоритом, сформировавшимся в матах и оставшимся после их разложения, так как растворяться насыщенными по нему термами он не может.

Рис. 2. Положение азотных терм Баунтовской группы на диаграмме равновесий в системе HCl-H₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂ при 60 °С

Рис. 3. Соотношение произведений молярных концентраций F⁻ и Ca²⁺ и растворимости флюорита в термах Баунтовской группы.

Насыщение терм по флюориту происходит за счет высоких концентраций фтора, в сторону которого стехиометрические соотношения существенно сдвинуты (рис. 4). Поэтому уже при

небольшом увеличении концентраций кальция насыщение по CaF_2 растет даже при некотором снижении содержания фтора, что видно по двум пробам Шуриндинских терм, фигуративные точки по которым на рис. 3 находятся выше, чем по пробам Могойского источника с максимумом фтора.

Рис. 4. Положение терм Баунтовской группы относительно линий насыщения по флюориту (сплошным) и стехиометрии равновесного раствора (пунктиром). Тип маркера по источникам аналогично рис. 3

Концентрации кальция и карбонатного иона достаточны для формирования гидрогенного кальцита без прямого участия цианобактерий, с учетом изложенного выше по ломонтиту и кремнезему. Но они могут усиливать карбонатообразование за счет выделения CO_2 в процессе дыхания. Недаром наличие травертиновых построек на минеральных источниках связывают с биохимическими процессами.

Биогенное образование кремнезема остается единственно возможным, поскольку даже при понижении температуры воды, в ходе которого растворимость SiO_2 заметно падает ($2.51 \cdot 10^{-3}$ моля при 60°C против $2.02 \cdot 10^{-3}$ при 25°C), насыщение по нему не наступает.

По пириту, напротив, равновесие достигается еще до входа в цианобактериальную экосистему в самих гидротермах благодаря заселяющим их сульфатредуцирующим бактериям. При этом высокая пересыщенность терм (пробы с ПК $n \cdot 10^{-10}$ (табл. 2)) создается за счет восстановленной серы, концентрации ее в таких случаях более чем на два порядка выше, чем растворенного железа. Образование пирита обеспечено, таким образом, независимо от деятельности цианобактерий, их маты могут быть

только депонирующей средой, но они сохраняют, кроме того, восстановительные условия, препятствующие химическому окислению сульфидной серы S^{2-} .

Иначе обстоит дело с целестином и баритом. Для гидротермального образования SrSO_4 концентрации стронция и сульфат-иона должны быть в среднем на порядок больше установленных. ПК ионов по бариту ближе к равновесным, но и они недостаточны для его осаждения, тем более при конкуренции с целестином за сульфат-ион. Для отложения обоих сульфатных минералов очевидна необходимость концентрирования исходных количеств компонентов. Частично оно может быть испарительным, но в матах это маловероятно. Причины и механизмы концентрирования — вопрос биохимический, обсуждений его в этом плане в публикациях авторы не обнаружили.

Таким образом, только осаждение пирита уверенно можно считать гидротермальным в том отношении, что оно не связано с бактериальными процессами в матах. Другие найденные минералы прямо или косвенно образуются при их участии. К собственно биолитам относятся кремнезем и, видимо, целестин, барит, а также самородная сера.

Подготовлено в рамках бюджетных исследований ИПРЭК СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замана Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны // *Геохимия*. 2000. № 11. — С. 1159-1164.
2. Замана Л.В., Аскаров Ш.А. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) // *Вестник Бурятского гос. ун-та*. 2010. Вып. 3: Химия, физика. — С. 8-12.
3. Замана Л.В., Аскаров Ш.А., Борзенко С.В., Чудаев О.В., Брагин И.В. Изотопы сульфидной и сульфатной серы в азотных термах Баунтовской группы (Забайкалье) // *Докл. АН*. 2010. — Т. 435. № 3. — С. 369-371.
4. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. — Новосибирск: Наука, Сибирское отд-е, 1974. — 167 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
6. Солотчин П.А., Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Замана Л.В., Склярова О.А. Новая находка когаркоита ($\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$) в Забайкалье // *Докл. АН*. 2015. — Т. 462. № 6. — С. 701-705.
7. Цыренова Д.Д., Бархутова Д.Д., Бурюхаев С.П., Лазарева Е.В., Брянская А.В., Замана Л.В. Разнообразие цианобактерий и их участие в образовании минералов в гидротермах Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) // *Микробиология*. 2018 (в печати).

MINERAL EQUILIBRIUM OF NITRIC THERMAL BAUNTOVSKIY GROUPS AND THEIR MINERAL FORMATION IN CYANOBACTERIAL MATS (BAIKAL RIFT ZONE)

Zamana L. V., Askarov S. A.

Institute of natural resources, ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: l.v.zamana@mail.ru

ABSTRACT: The possibilities of hydrogenic (hydrothermal) and biogenic formation of pyrite, fluorite, calcite, silica, celestite, barite and native sulfur found in cyanobacterial mats of the Mogoy and Shurindin thermal springs are considered. Only pyrite can be considered hydrothermal, not dependent on bacterial processes in mats, the formation of other minerals is directly or indirectly associated with them. Biology proper refers to silica and, possibly, celestite, barite and sulfur.