

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРАВЕРТИНОВ ИЗ ПРЕСНЫХ ВОД НА ЮГЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова\*, Ю.Г. Копылова\*

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,  
634021, Томск, просп. Академический, 3, Россия

\* Томский политехнический университет, 634034, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

Исследован химический состав обычных пресных родников, отлагающих карбонатные травертины в тектонически-пассивных районах: Кольвань-Томской складчатой зоне и Северо-Западном Салаире. Изучены особенности проявлений и минералого-петрографический состав образующихся травертинов. Приведены результаты изучения изотопного состава углерода гидрокарбонат-иона вод и карбонатных травертинов. Выявлен генетический тип CO<sub>2</sub>, сопровождающий образование травертинов, — биогенный. Изучено равновесие исследованных подземных вод с алюмосиликатными и карбонатными минералами, результаты которого показали, что травертины — это продукт эволюции равновесно-неравновесной системы вода—порода. Предложены новые механизмы образования травертинов из холодных пресных вод.

*Гидрогеохимия, травертины, изотопы, равновесия в системе вода—порода, механизмы образования.*

## GEOCHEMICAL MECHANISMS OF PRECIPITATION OF TRAVERTINES FROM FRESH WATERS IN SOUTHERN SIBERIA

S.L. Shvartsev, O.E. Lepokurova, and Yu.G. Kopylova

The subject of study was the chemical composition of common fresh springs precipitating travertines in tectonically passive regions of the Kolyvan'-Tomsk folded area and northwestern Salair. Attention was paid to the specific character of manifestation, mineralogy, and petrography of the produced travertines. Results of the study of isotopic composition of carbon in hydrocarbonate ion of waters and carbonate travertines are reported. It is shown that the genetic type of CO<sub>2</sub> accompanying the formation of travertines is biogenic. Study of the equilibrium of the underground waters with aluminosilicate and carbonate minerals has shown that the travertines are the product of evolution of an equilibrium-nonequilibrium water-rock system. New mechanisms are proposed for travertine precipitation from cool fresh waters.

*Hydrogeochemistry, travertines, isotopes, equilibrium in water—rock system, mechanism of formation*

### ВВЕДЕНИЕ

Практически общепризнано, что травертины, или „карбонатные туфы“, образуются в результате дегазации растворенной угольной кислоты и связанного с этим уменьшения растворимости карбоната кальция. Вот как, например, описывает процесс образования травертинов в областях разгрузки углекислых вод А.М. Овчинников: „...на небольшой глубине, 8—20 м, вся углекислота находится в растворе и образует единую с водой динамическую систему. При вскрытии углекислых вод происходит снижение давления, появляется газовая фаза, уменьшается удельный вес восходящей колонны жидкости и как следствие возникают пульсирующие источники. При выходе на поверхность углекислая вода теряет свой газ вследствие малой парциальной упругости. Равновесие нарушается — выделяется осадок CaCO<sub>3</sub>. Этот осадок, накапливаясь в течение длительного периода, образует на пути стока воды значительные толщи известкового туфа, называемого травертином, представляющим эффектные кристаллы кальцита, срощенные в различных модификациях (волнистые, радиально-лучистые и т. д.)“ [Овчинников, 1947, с. 105—106]. Аналогичные взгляды развивают и многие другие геологи, занимающиеся травертинами [Виноградов, 1951; Швецов, 1956; Петтиджон, 1981].

Следовательно, по современным взглядам, травертины — это спутники углекислых вод и связаны непосредственно с современными или древними очагами их разгрузки. Более того, травертины — это следствие выхода на дневную поверхность углекислых вод и дегазации углекислоты. Источники последней не имеют прямого отношения к травертинам и могут быть разными, но в основном глубинными (первые километры).

Поскольку углекислота имеет глубинный генезис, углекислые воды, а значит и травертины, обычно связывают с зонами разломов, очагами интрузий, проявлениями современного или молодого вулканизма и т. д. Это широко известные области альпийской складчатости: Кавказ, Карпаты, Альпы, Пиренеи, Рудные горы, Памир, Сихотэ-Алинь, Камчатка, Курилы и многие другие регионы мира.

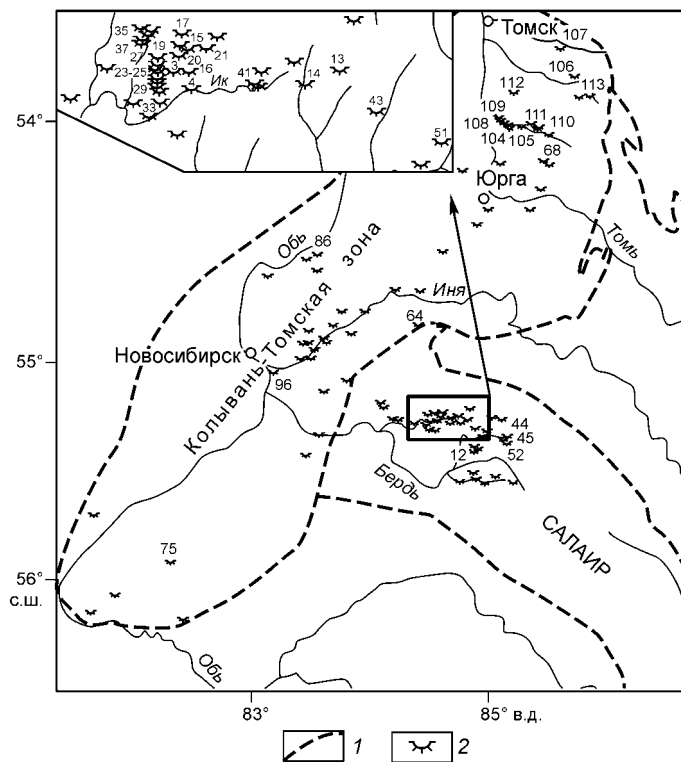
Причинами осаждения карбонатов, наряду с выделением из раствора  $\text{CO}_2$ , являются колебания температуры, рост pH водного раствора и испарение или химическое разложение воды [Щербина, 1972]. Применительно к дневной поверхности испарение воды играет особую роль в условиях аридного климата, где в результате процессов континентального засоления происходит формирование в больших количествах карбонатных калькретов и каличе [Петтиджон, 1981]. А.И. Перельман [1975] показал, что проявление этого процесса особенно активно протекает на геохимических барьерах — щелочном, испарительном и термодинамическом.

Казалось бы, что проблема образования травертинов давно решена и вопрос этот может быть закрыт. Но, как показывают имеющиеся данные, это далеко не так. Дело в том, что во многих регионах мира развиты процессы образования травертинов из обычных холодных вод низкой минерализации, генезис которых не может быть объяснен ни одной из существующих схем вторичного карбонатообразования и поэтому требуется поиск новых механизмов этого, на первый взгляд очень простого явления. В частности, такие травертины широко распространены на юге Западной Сибири. Поэтому цель данной работы заключается в рассмотрении и выявлении новых геохимических механизмов травертинообразования из холодных вод. Прежде чем искать такие механизмы, рассмотрим имеющийся фактический материал.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЯВЛЕНИЙ ТРАВЕРТИНОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Исследования нами проводились в пределах Колывань-Томской складчатой зоны и на Салаире (рис. 1). На этой территории выявлено 118 мест травертинообразования. И это далеко не полная картина: при детальном исследовании их количество может быть удвоено или даже утроено.

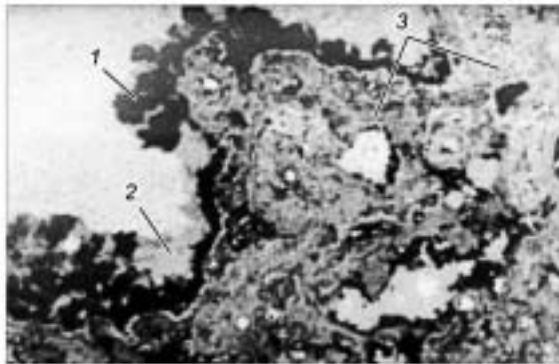
Обычно травертины развиты у мест выхода родников на дневную поверхность и протягиваются вдоль по потоку на некоторое расстояние. Как правило, они имеют не выдержанную по потоку протяженность и небольшую мощность от 2—5 до 30—40 см. На выровненных площадках (цоколях надпойменных террас) они формируются вокруг родников, образуя так называемые чаши, ванны высотой до полуметра. В местах рассеянного выхода подземных вод развиты покровные или площадные травертины. Диаметр таких покровов достигает нескольких метров, мощность — первых сантиметров. Как правило, основное место образования изучаемых травертинов — это отложение их на растениях (мхах), находящихся в позиции роста. Некоторая часть травертиновых отложений морфологически не оформлена, что объясняется, с одной стороны, молодостью этих геологических объектов, а с другой — их хрупкостью и подверженностью к саморазрушению [Уткин, 2000].



**Рис. 1. Обзорная карта района исследований.**  
1 — граница геологических районов; 2 — места образования травертинов.



**Рис. 2. Фото чаши Удивительная (верховья р. Басандайка).**



**Рис. 3. Фото шлифа с образцом травертина чаши Удывительная, увеличение 2,5, николи параллельны.**

1 — бернесит; 2 — лимонит; 3 — карбонатно-глинистый материал.

имеет площадь 2 м<sup>2</sup> с высотой стенок около 1 м и толщиной отложений на них 20—30 см (чаша Удывительная). Выход родника приурочен к толще четвертичных отложений, представленных лессовидными суглинками, его дебит — около 1 л/с (июль—август). Родник зимой не замерзает и температура его довольно постоянна 4—5 °С. На поверхности воды выделяются пузырьки углекислого газа. Содержание в воде свободного СО<sub>2</sub> = 120 мг/л, что в 6 раз больше фоновых содержаний [Шварцев, 1998].

В непосредственной близости от этого источника находятся чаши меньшего размера (не более 0,5 м<sup>2</sup> при глубине 10—20 см) и причудливой формы (чаши Змейка, Коварная и другие, менее морфологически выраженные). Кроме карбоната кальция и железа в травертиновых постройках Таловских чаш имеется гидроксид марганца — бернесит, изучение которого выполнили В.А. Баженов и М.Ф. Соколова [1988]. В Томской области такие травертиновые образования относятся к геологическим памятникам природы и подлежат охране.

Осаждающиеся карбонаты обычно представляют собой псевдоморфозы по растительным остаткам и мхам, которые рассматриваются как центры кристаллизации минералов, на что обращали внимание и ранее [Полынов, 1953]. Это прочные и пористые породы, сероватых и буроватых оттенков. Текстуры изученных нами пород от оолитовых, кавернозных до корочек налета и натечных [Петрова и др., 2002].

При изучении в шлифах установлено, что травертины сложены большей частью не кальцитом, а арагонитом (60—80 %). Цемент, как правило, крустификационный, поровый или базальный, сложен тонкозернистым арагонитом, переслаивающимся с большим количеством такого же тонкодисперсного глинистого материала, не поддающегося диагностике. Поры травертинов зарастаются карбонатно-глинисто-кремнистым материалом. Отмечается также наличие пленок гидроксидов железа — лимонита (до 15 %) и тонкодисперсных коллоидных образований водного оксида марганца — бернесита (до 10 %) (рис. 3). Кремнезем представлен в виде аморфного опала. Со временем в травертинах создаются зоны уплотнения и аморфный кремнезем кристаллизуется в кварц, а арагонит — в кальцит. Проявляются ромбоэдрические формы кристаллов (новообразованного кальцита) с явным двойникованием, которое для кальцита хорошо заметно и в порах отложений. Растительные остатки представлены чаще всего мхом, иногда встречаются и древесные [Петрова и др., 2002].

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В летние периоды 1964—2001 гг. пробы подземных вод отбирались сотрудниками Проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лаборатории и студентами Томского политехнического университета в основном из родников Томской, Новосибирской и Кемеровской областей. Полевые работы заключались в непосредственных измерениях на месте концентраций быстроизменяющихся компонентов (температура, рН, СО<sub>2</sub>, СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>, НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и др.), отборе и консервации проб воды для последующего их изучения в стационарных лабораториях.

Химический состав подземных вод наиболее характерных родников, отлагающих карбонатные травертины, представлен в табл. 1. Изученные воды являются холодными (4—14 °С), в подавляющем большинстве пресными (300—1100 мг/л), нейтральными или слабощелочными (рН 6,6—8,4) гидрокарбонатными кальциевыми или кальциево-магниевыми.

Средняя минерализация подземных вод составляет 580 мг/л. По мере движения подземных вод от верховьев рек к низовью (от области питания к области разгрузки), минерализация, благодаря увеличению времени взаимодействия в системе вода—порода, увеличивается. Родники с аномальными значениями минерализации (более 600 мг/л) приурочены, как правило, к литологическим или тектоническим границам. Это воды более глубокой циркуляции. Содержания свободной СО<sub>2</sub> невысоки, обычно 20—60 мг/л, что является фоном для данного региона. Как видим, воды, отлагающие травертины, близки к составу подземных вод региона [Шварцев и др., 1993, 2006].

Таблица 1. Химический состав подземных вод, отлагающих карбонатные травертины, на северо-западе Салаира и в Колывань-Томской складчатой зоне, мг/л

№ точки	Привязка	t, °C	pH	Fe <sup>общ</sup>	CO <sub>2</sub> (своб.)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Сумма ионов
<b>Салаир</b>														
3	Родник руч. Красный	6	7.0	0.5	37	538	30	14.2	70	0	131	9.7	17	793
4	»	4	7.0	0.5	37	500	40	14.2	50	9	167	12.6	19	803
12	Родник р. Суенга	7	7.0	2.0	84	512	0	11.4	128	16	20	3.0	10	690
13	Родник р. Бол. Тайлы	6	7.0	0.0	40	574	0	8.5	132	29	14	1.0	11	749
14	»	14	8.0	0.3	21	342	0	5.7	73	12	21	4.3	10	458
15	Родник руч.Старикова	10	8.2	0.5	9	329	0	3.6	40	28	24	2.9	18	429
16	»	5	7.2	0.3	31	452	0	6.4	120	22	1	0.2	16	600
17	»	6	6.8	6.0	63	464	0	8.5	112	28	13	1.2	13	627
19	»	5	7.0	<0.3	53	408	6	3.6	134	15	5	0.9	10	576
20	Родник руч. Мал. Стари- кова	5	7.0	0.5	22	427	0	7.1	114	15	7	0.7	20	578
21	»	—	6.8	<0.3	4	427	8	7.1	110	18	8	0.2	12	579
23	Родник р. Долганка	4	7.5	0.4	26	451	6	3.6	116	21	1	0.4	14	599
24	»	7	7.4	0.4	26	458	4	7.1	116	21	5	0.5	11	610
25	»	4	7.2	0.4	32	476	4	7.1	118	24	3	0.3	21	633
27	»	—	7.4	0.3	21	445	0	7.1	120	16	4	0.6	15	597
29	»	—	7.0	0.5	26	464	0	10.7	120	18	11	0.8	11	625
33	Родник р. Ик	5	6.8	<0.3	21	421	8	7.1	124	5	11	1.5	9	569
35	Родник в верховьях руч. Листвянка	8	6.6	<0.3	48	598	8	5.3	140	29	13	1.3	15	795
37	»	7	6.8	2.4	21	537	2	7.1	112	29	22	2.0	8	714
41	Родник руч. Тонкий	7	6.6	0.3	48	500	2	34.0	122	24	24	0.8	9	707
43	Родник руч. Дразные Тайлы	—	7.0	0.1	16	445	2	10.7	114	18	8	1.7	16	600
44	Приток р. Чесноковка	6	7.6	—	93	537	16	7.1	152	15	11	0.5	17	735
45	Родник р. Полдневая	9	7.2	0.0	44	488	16	3.6	116	26	9	0.5	7	654
51	Родник р. Суенга	5	7.4	1.8	35	391	—	12.8	104	12	8	0.5	21	530
52	Родник р. Полдневая	6	8.0	0.3	32	549	—	8.5	114	342	17	0.5	11	723
<b>Колывань-Томская складчатая зона</b>														
64	Родник руч. Куделя	2	7.4	—	33	635	12	14.1	60	33	112	7.2	14	872
68	Родник р. Лесная	6	7.6	—	4	573	4	4.7	70	88	34	2.3	11	777
75	Родник р. Сузун	6	8.0	—	4	744	40	14.1	35	99	75	5.4	25	1112
86	Родник р. Иня	10	7.0	—	19	716	—	9.4	80	9	135	9.8	21	979
96	Родник р. Обь, 2.5 км выше ж/д моста	7	6.8	0.3	56	586	20	14.4	120	49	85	6.9	18	881
104	Родник р. Тугояковка	5	8.4	0.6	—	329	5	2.0	86	11	7	0.8	14	453
105	»	8	7.6	0.4	—	329	7	2.0	86	10	8	1.0	12	449
106	Приток р. Басандайка	8	7.3	0.4	18	475	—	3.6	110	21	15	1.3	14	607
107	р. Ушайка	11	7.8	—	—	404	6	2.1	98	17	12	2.6	17	565
108	Родник р. Тугояковка	6	7.4	0.1	20	225	4	0.6	53	11	6	0.7	15	301
109	»	7	7.2	0.1	39	289	4	1.0	75	10	7	0.7	15	386
110	»	8	6.8	0.2	114	345	4	0.6	88	13	6	0.7	16	458
111	»	11	7.0	1.3	69	358	2	0.5	67	20	15	0.7	14	465
112	»	8	7.4	0.1	23	274	9	0.5	73	9	7	0.9	15	374
113	Родник р. Басандайка, чаша Удивительная	6.7	6.3	0.1	118	471	11	0.6	89	27	14	0.6	20	612

Таблица 2. Состав водорастворенного газа пресных подземных вод, отлагающих карбонатные травертины, %

№ точки	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
108	6.4	21.0	72.6	0.013
109	6.5	18.9	74.9	0.010
110	7.9	10.7	81.4	0.005
112	5.5	22.9	71.5	0.009
113	5.0	4.5	90.4	0.006

(70—90 об.%), O<sub>2</sub> (4—23 %) и CO<sub>2</sub> (5—8 %), причем в чаше Удивительной содержание углекислоты в воде превышает содержание кислорода (5 и 4.5 % соответственно). В общем случае состав водорастворенных газов является азотно-кислородно-углекислым, по генезису — атмосферным.

Таким образом, изученные подземные воды являются инфильтрационными азотно-кислородно-углекислыми пресными гидрокарбонатными кальциевыми, циркулирующими в пределах зоны активного водообмена.

### РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ И КАРБОНАТНЫМИ ПОРОДАМИ

Для того чтобы разобраться в механизмах формирования травертинов необходимо знать состояние равновесия подземных вод с горными породами. На основе данных химического состава подземных вод, нами выполнена оценка их равновесия с горными породами, являющимися источниками элементов, и с минералами, которые формируются в этих условиях.

Исследования характера равновесия подземных вод Колывань-Томской складчатой зоны и Салаира с карбонатами (рис. 4) показали, что 2/3 всех вод либо равновесны по кальциту, либо близки к равновесию и только 1/3 точек неравновесны с этим минералом. Последнее можно объяснить тем, что опробование проводилось в летне-осенний сезон, когда идут дожди и вода родников разбавляется этими ультрапресными водами, которые не успевают долго взаимодействовать с горными породами. Это подтверждается тем, что у вод, ненасыщенных кальцитом, минерализация колеблется в пределах от 300 до 600 мг/л, содержание гидрокарбонат-иона — от 220 до 500 мг/л, кальция — от 40 до 100 мг/л, pH — от 6.3 до 7.4, тогда как у вод, насыщенных кальцитом, минерализация колеблется от 400 до 1110 мг/л, содержание гидрокарбонат-иона — от 300 до 740 мг/л, кальция — от 60 до 150 мг/л, pH — от 7.2 до 8.5, т. е. все параметры отличаются более высокими значениями. Следовательно, мы полагаем, что и в тех точках, которые в момент опробования оказались неравновесными с кальцитом, в течение большей части года все же равновесие имеет место. Иначе травертины здесь не могли формироваться, а были бы растворены.

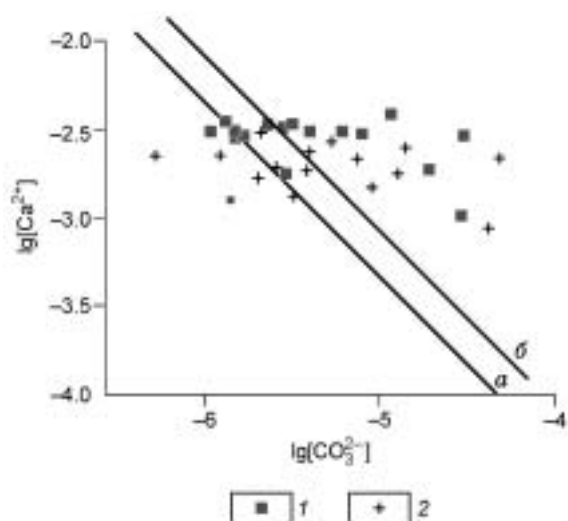


Рис. 4. Степень насыщения подземных вод относительно кальцита при 25 °С (а) и 5 °С (б).

Родники: 1 — Салаира, 2 — Колывань-Томской складчатой зоны.

В целом родники Салаира и Кузбасса по химическому составу идентичны. Некоторое увеличение содержания железа (в среднем на 0.3 мг/л) отмечено в подземных водах Салаира по сравнению с Колывань-Томской зоной. Высокое содержание железа в природных водах Северо-Западного Салаира указывает на существование в регионе гидрогеохимической провинции железосодержащих подземных вод [Копылова и др., 1999].

В газовом составе (табл. 2) преобладают N<sub>2</sub>

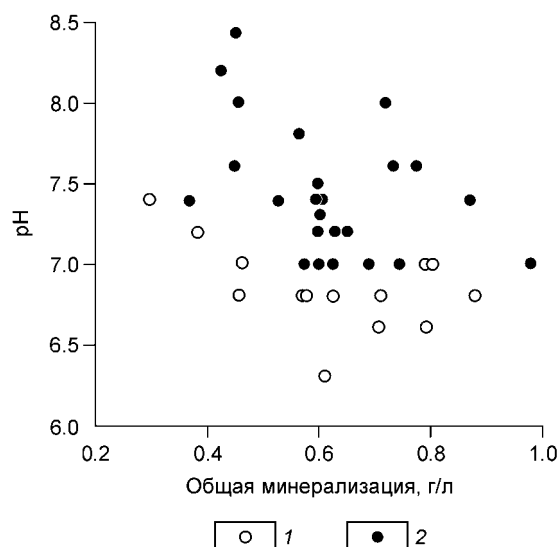
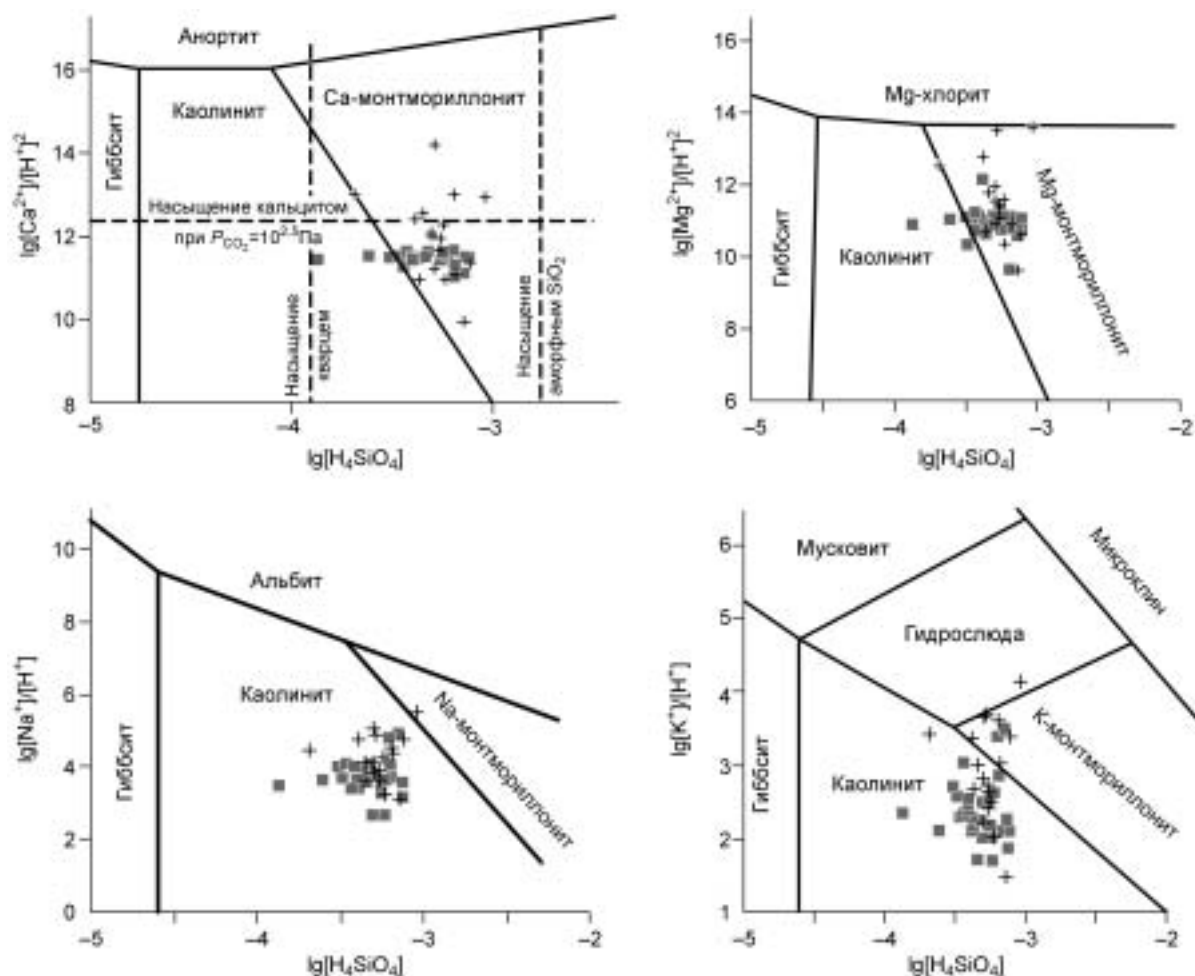


Рис. 5. Пределы содержаний общей минерализации и pH вод родников с отложениями травертинов.

Воды: 1 — ненасыщенные, 2 — насыщенные кальцитом.



**Рис. 6. Диаграммы равновесия подземных вод юго-востока Западной Сибири с некоторыми минералами.**

Усл. обозн. см. на рис. 4.

На рис. 5 можно увидеть, что равновесие с кальцитом наступает при одновременном увеличении рН и минерализации (соответственно гидрокарбонат-иона и кальция) либо при увеличении одного из этих компонентов. В общем случае кальцит начинает выпадать из раствора при достижении минерализации  $\approx 600$  мг/л и  $\text{pH} \approx 7.3$ .

Изучение характера равновесия воды с алюмосиликатными минералами показало, что независимо от выбранных координат все точки располагаются в поле устойчивости глинистых минералов (рис. 6). Подземные воды в большинстве случаев равновесны с каолинитом, гидрослюдой, монтмориллонитами, а иногда даже с Mg-хлоритом.

Следовательно, система вода—порода носит равновесно-неравновесный характер; вода, равновесная с глинами и кальцитом, в то же время не равновесна с первичными алюмосиликатами [Шварцев, 1991].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выяснения источника свободной углекислоты и углерода подземных вод, играющих весьма важную роль в формировании карбонатных травертинов, нами был использован углеродно-изотопный метод. Данный метод основан на измерении соотношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , которое оценивается отклонением  $\delta^{13}\text{C}$  относительно стандарта, приравниваемого к 0 ‰. Международный стандарт — PDB ( $\pm 0.1$  ‰), который представляет собой карбонат кальция белемнита позднемелового возраста из формации Пи-Ди (Южная Каролина). Для эндогенной углекислоты  $\delta^{13}\text{C} = -7$  ‰. Эта величина служит как бы естественным началом отсчета для определения направленности геохимических процессов, в результате которых в природе возникают соединения, содержащие более тяжелый или более легкий углерод [Галимов, 1968].

Таблица 3. Изотопный состав углерода травертиновых родников Салаира и Колывань-Томской складчатой области

№ точки	Привязка	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰		Коэффициент разделения, ‰
		$\text{HCO}_3^-$	$\text{CaCO}_3$	
<b>Салаир</b>				
12	Родник р. Суенга	-12.8	-18.5	5.7
13	Родник р. Бол. Тайлы	-13.9	-16.3	2.4
14	»	-13.9	-17.9	4.0
15	Родник руч. Старикова	-15.2	-19.8	4.6
16	»	-15.2	-19.7	4.5
17	»	-15.2	-19.5	4.3
19	»	-15.5	-19.7	4.2
20	Родник руч. Мал. Старикова	-12.9	-17.8	4.9
21	»	-13.9	-19.0	5.1
23	Родник р. Долганка	-14.3	-19.0	4.7
24	»	-15.9	-20.3	4.4
25	»	-15.5	-19.5	4.0
27	»	-14.2	-19.2	5.0
29	»	-15.7	-20.2	4.5
33	Родник р. Ик	-16.0	-18.6	2.6
37	Родник руч. Крутой	-15.5	-20.3	4.8
41	Родник руч. Тонкий	-14.7	-18.8	4.1
43	Родник руч. Дрожные Тайлы	-15.2	-18.2	3.0
<b>Колывань-Томская складчатая зона</b>				
108	Родник р. Тугояковка	-18.0	-12.5	5.5
109	»	-18.8	-12.0	6.8
110	»	-19.7	-12.9	6.8
111	»	-19.1	-12.5	6.6
112	»	-19.9	-12.8	7.1
113	Родник р. Басандайка	-25.7	-14.0	11.7

В качестве вероятных источников углерода могут выступать атмосферная углекислота с изотопным составом  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-5$  до  $-11$  ‰,  $\text{CO}_2$ , образованная в результате разложения карбонатных пород и при окислении органического вещества, нефти и углей с  $\delta^{13}\text{C}$  от  $0$  до  $-20$  ‰, метаморфогенная углекислота с  $\delta^{13}\text{C}$  от  $0$  до  $-10$  ‰ и биогенная (почвенная) углекислота,  $\delta^{13}\text{C}$  которой колеблется от  $-18$  до  $-28$  ‰.

Анализы выполнялись в лаборатории изотопных методов ТО СНИИГГиМС. Для всех проб по аттестованной стандартной методике проводилась химическая подготовка карбонатов к изотопному анализу углерода и кислорода, которая заключается в переводе его в форму  $\text{CO}_2$  путем разложения 100%-й ортофосфорной кислотой на специальной вакуумной установке (вакуум не ниже  $1.0\text{--}1.5$  Па), позволяющей выполнять его очистку и запаивание в стеклянные ампулы [Черников и др., 2000]. Измерения изотопного состава проб выполнялись двухлучевым методом на модернизированном измерительном комплексе на базе масс-спектрометра МИ-1201В.

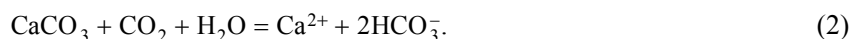
В результате проанализированы 48 проб на изотопный состав углерода; из них 24 гидрокарбонат-иона и 24 кальцита (табл. 3).

Результаты изотопных исследований позволяют установить следующие закономерности для подземных вод региона.

1. Диапазон  $\delta^{13}\text{C}$  иона  $\text{HCO}_3^-$  родников и скважин, вскрывших пресные подземные воды, всего региона изменяется от  $-12.8$  до  $-25.7$  ‰, что свидетельствует о преимущественной роли биогенных источников углерода и  $\text{CO}_2$ , так как ион  $\text{HCO}_3^-$  формируется за счет нейтрализации гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ , образующейся из воды в процессе протекания реакции гидролиза алюмосиликатов и  $\text{CO}_2$  по реакции [Шварцев, 1998]

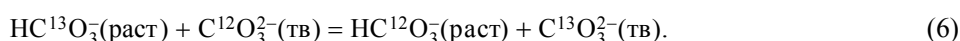
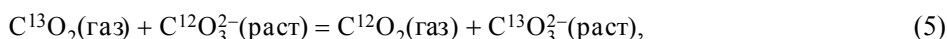
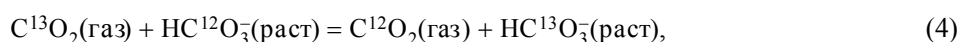
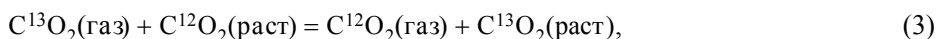


В целом отмечается существенное облегчение изотопного состава углерода вод родников Кольвань-Томской зоны и Кузбасса (на 3—12 ‰) по сравнению с углеродом вод подобных родников Салаира. Источником углерода для вод родников Салаира является как биогенная углекислота, так и углекислота, образующаяся при растворении карбонатных пород. Последние на Салаире, в отличие от Кольвань-Томской складчатой зоны и Кузбасса, значительно шире распространены и влияют на изотопный состав  $\text{HCO}_3^-$ , образующийся при растворении кальцита по реакции



2. Изотопный состав углерода травертиновых образований родников является обычным для пресноводных карбонатов. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  изменяются от  $-12.0$  до  $-20.3$  ‰ (см. табл. 3). В 80 % случаев изотопный состав карбонатов однозначно коррелируется с условиями их осаждения [Галимов, 1973]. При минералообразовании, вследствие проявления в системе  $\text{HCO}_3^-$  (раств.) —  $\text{CaCO}_3$  (тв.) ряда термодинамических факторов, таких как температура, давление, скоростные эффекты, возможны некоторые смещения изотопного состава углерода минеральных новообразований относительно гидрокарбонатов вод:

а) для родников Кольвань-Томской складчатой зоны отмечается сдвиг в сторону утяжеления изотопного состава травертинов по сравнению с изотопным составом гидрокарбонатов, а разделение изотопов углерода в системе гидросфера — атмосфера происходит по следующим реакциям [Галимов, 1968]:



При этом образовавшийся в нормальных условиях (при температуре  $0$ — $25$  °С) кальцит дополнительно обогащается изотопом  $\text{C}^{13}$ , по сравнению с бикарбонатом вод примерно на  $5$ — $6$  ‰ [Friedman, O'Neil, 1977; Гольшев, Падалко, 1987]. Подобные значения утяжеления изотопного состава углерода мы наблюдаем в Кольвань-Томской складчатой зоне;

б) несколько иные данные по травертиновым источникам Салаира, в которых не только обогащение карбонатов  $\text{C}^{13}$  не происходит, а, напротив, наблюдается сдвиг в среднем на  $3$ — $5$  ‰ в сторону облегчения изотопного состава травертинов по сравнению с изотопным составом гидрокарбонатов (см. табл. 3); этот факт представляет интерес для дальнейших исследований.

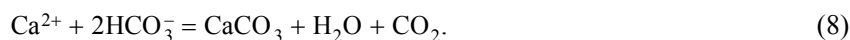
Таким образом, исследования изотопного состава углерода пресных подземных вод и осаждающихся из них карбонатов на юге Западной Сибири показали, что в качестве источника углерода преобладает биогенный  $\text{CO}_2$ . На Салаире гидрокарбонат-ион в равной мере наследует изотопный состав исходных карбонатных пород и растворяющей их биогенной углекислоты.

### МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ТРАВЕРТИНОВ

Почему же осаждаются карбонаты? Ни одна из обычно называемых причин (выделение  $\text{CO}_2$ , повышение pH или температуры) в данном случае не действует. Для объяснения этого феномена необходимо обратить внимание на неравновесно-равновесный характер системы вода—порода [Шварцев, 1991, 1998; Кирюхин и др., 1993]. Неравновесное состояние воды с первичными алюмосиликатами приводит к их медленному растворению с переводом Ca и других элементов в раствор по реакции гидролиза. Например,



При этом ион  $\text{HCO}_3^-$  формируется за счет  $\text{CO}_2$  биогенного генезиса и  $\text{OH}^-$  по реакции (1). Вдоль потока движения воды содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в водах растут и на некоторой глубине достигается равновесие воды с кальцитом, который и начинает осаждаться по реакции с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



Следовательно, при осаждении кальцита выделяется половина того же углекислого газа, который принимал участие в реакции гидролиза алюмосиликатов (7), т. е. биогенного генезиса, и который, пройдя стадию связывания в ион  $\text{HCO}_3^-$ , снова оказался в форме газовой фазы. Этот новый механизм образования травертинов меняет причину и следствие: *карбонаты выпадают потому, что происходит насыщение воды кальцитом (арагонитом) вследствие непрерывного растворения неравновесных с нею алюмосиликатов;  $\text{CO}_2$ , в свою очередь, выделяется потому, что осаждаются карбонаты, а не наоборот, как принято считать.*





4. По разработанному нами механизму травертины образуются не только и не столько на поверхности земли или в близповерхностной части разреза, но везде, где достигается равновесие с кальцитом (арагонитом). Осаждение карбонатов на поверхности — это лишь частный случай более общего процесса, который широко развит в верхней части земной коры практически всюду, где есть вода: в осадочных бассейнах, гидротермальных системах, корях выветривания, на морском дне и т. д.

Выражаем глубокую благодарность профессорам В.С. Кусковскому и Б.Н. Рыженко за ценные замечания, высказанные в процессе обсуждения статьи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-05-64233, 06-05-96922, 06-05-96924), Минобрнауки (№ НШ-9542.2006.05) и междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН № 65, 138, 167.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Баженов В.А., Соколова М.Ф.** Бернессит в травертинах Томской области // Вопросы генезиса эндогенных месторождений. Минералогия и геохимия. Вып. 7. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1988, с. 157—163.

**Виноградов С.С.** Известняки. М., Госгеолтехиздат, 1951, 240 с.

**Галимов Э.М.** Геохимия стабильных изотопов углерода. М., Недра, 1968, 226 с.

**Галимов Э.М.** Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., Недра, 1973, 384 с.

**Гольшев С.И., Падалко Н.Л.** Расчет термодинамических изотопных эффектов в природных минералах по приближенной модели представления частот // Isotopenpraxis, 1987, v. 23, № 4, p. 133—139.

**Зайцев А.М.** Об отложениях известкового туфа около деревни Петухово // Труды Томского общества естествоиспытателей и врачей. Т. 5. Томск, 1895, с. 12—13.

**Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия. М., Недра, 1993, 384 с.

**Копылова Ю.Г., Дутова Е.М., Романова Т.И.** Эколого-геохимическое состояние подземных вод горно-таежных ландшафтов Салаира // Обской вестник, 1999, № 3—4, с. 100—105.

**Овчинников А.М.** Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1947, 243 с.

**Орлова М.П.** Некоторые известковые и радиоактивные источники окрестностей г. Томска // Изв. Том. гос. ун-та, 1925, т. 76, с. 12—13.

**Перельман А.И.** Геохимия ландшафта. М., Высш. школа, 1975, 324 с.

**Петрова О.Е., Копылова Ю.Г., Мартынова Т.Е.** Геохимические условия травертинообразования (на примере бассейна р. Тугояковка) // Изв. Том. политех. ун-та, 2002, т. 305, вып. 6, с. 304—319.

**Петтиджон Ф.Дж.** Осадочные породы (Пер. с англ.). М., Недра, 1981, 751 с.

**Польнов Б.Б.** О геологической роли организмов // Вопросы географии, 1953, № 33, с. 45—64.

**Уткин Ю.В.** Классификация травертинов междуречья Малая Ушайка—Тугояковка (Томская область) // Проблемы географии на рубеже XXI в. (Материалы Всерос. науч. конф.). Томск, Изд-во Том. ун-та, 2000, с. 197—199.

**Черников Е.В., Падалко Н.Л., Яворов П.Ф.** Методические особенности химической подготовки десорбированных газов для измерения изотопного состава углерода // Материалы XVI симпозиума по геохимии изотопов. М., 2000, с. 58.

**Шварцев С.Л.** Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991 (12), с. 16—50.

**Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.

**Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Кусковский В.С., Фризен Л.Ф.** Гидрогеохимические условия района Крапивинского водохранилища на р. Томь (Кузбасс) // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (8), с. 89—97.

**Шварцев С.Л., Хрюкин В.Т., Домрочева Е.В., Кузеванов К.И., Рассказов Н.М., Попова Т.С., Лепокурова О.Е., Швачко Е.В.** Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой образования ресурсов и добычи угольного метана // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (7), с. 881—891.

**Швецов М.С.** Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1956, 416 с.

**Щербина В.В.** Основы геохимии. М., Недра, 1972, 296 с.

**Friedman J., O'Neil J.** Date of geochemistry. Sixth edition // Geol. Surv. Prof. Paper: US Government Printing office, 1977, 440 p.