

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА $\delta^{13}\text{C}$ И КИСЛОРОДА $\delta^{18}\text{O}$ В КАРБОНАТАХ, ОТЛОЖИВШИХСЯ ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫНДЫГ В АБХАЗИИ

Червяцова О.Я.¹, Бейкер Дж.², Потапов С.С.³, Дбар Р.С.⁴

¹ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru

²Университет Сиань Цзяотун, Китай

³Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, s_almazov@74.ru

⁴Институт экологии Академии наук Абхазии, г. Сухум

Введение.

Выходы высокотермальных вод, разгружающихся через глубокие скважины, находятся в селе Кындыг Очамчырского района недалеко от столицы Абхазии г. Сухум. Кындыг - комплекс, состоящий из скважин с минеральной водой для питья и открытых минеральных источников для принятия ванн, гидромассажа, целебных грязей. Температура воды в месте, где она вырывается из недр земли, составляет 110 °С. Из скважин по металлическим и пластиковым трубам и желобам вода стекает в бассейны, охлаждаясь до 40-45 °С, и используется для принятия леченых ванн и для отопления теплиц.

Из минерализованных слабощелочных хлоридно-кальциево-натриевых вод месторождения Кындыг в трубах и на поверхности земли, куда изливается вода, образуются мощные отложения карбонатов. Это так называемые «термогенные травертины» по классификации А. Пентекоста [Pentecost, 2005].

Ранее нами изучены: геологическая и гидрогеологическая обстановка в районе месторождения, гидрохимия термальных вод – их макро- и микроэлементный состав, минералогия и микроэлементный состав отложений из термальных вод, изотопные соотношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в термальных водах и в минеральных солях месторождения Кындыг [Потапов и др., 2018-2020]. На основании этих исследований были сделаны некоторые генетические выводы. В частности, что воды комплекса формируются преимущественно за счёт пресных трещинно-карстовых вод нижнемеловых известняков, погружающихся по моноклинали в зону замедленной циркуляции и смешивающихся с хлоридно-натриевыми седиментогенными водами. Геохимические данные и наличие аномалии по скандию позволяет предположить участие в водообмене также глубинных подстилающих юрских вулканогенных пород. Для отлагающихся карбонатов характерны более низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, чем в термальной воде источника (0.7028 – 0.7074). Значительный ионный вынос карбоната кальция термальными водами с глубины 2000 м

и более свидетельствует об активном растворении карбонатных пород на значительной глубине, что позволяет рассматривать гидрогеологическую систему Кындыга, как объект современного гипогенного гидротермального карста.

Объект и методы исследований.

Таким образом, объект Кындыг требует широкого комплексного исследования, как в когнитивном, так и в спелео-генетическом ключе. Поэтому наша работа была продолжена в плане изучения изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов (термальных травертинов) месторождения Кындыг. Для исследований подобрана коллекция из 11 образцов и передана в Институт глобальных и экологических изменений Университета Сиань Цзяотун (Китай). Перед исследованиями образцы карбонатов были измельчены в пудру с использованием твердосплавного зубного сверла и были подготовлены навески ~ 50–100 мкг. Измерения стабильных изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных отложениях проведены на IRMS масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT253, который подключён к автосэмплеру Kiel IV, который методом охлаждения (криогенно) отделяет CO_2 , выделяющийся при расщеплении карбонатов фосфорной кислотой. Точное определение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (<0.08 и <0.04 ‰ соответственно) в карбонатных материалах возможно с использованием модели IRMS масс-спектрометра, которая характеризуется самой высокой чувствительностью в своем классе. Значения стабильных изотопов дополнительно калибруются для регулярных измерений в соответствии с международным стандартом (NBS-19) для максимальной точности.

Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах месторождения термальных вод Кындыг.

Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов Кындыга приводится в таблице.

Кросс-диаграмма полученных составов в сравнении с описанными в литературе аналогичными карбонатами, а также известняками мелового возраста

Таблица. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов Кындыга

№ п/п	Номер образца	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ VCDT	1- σ	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ VCDT	1- σ	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ VSMOW
1	К-02-18	3.36	0.01	-27.03	0.13	3.04
2	К-02-2018a	3.82	0.03	-25.50	0.17	4.62
3	К-02-2018a	3.88	0.05	-26.52	0.72	3.57
4	К-03-18	3.55	0.04	-27.38	0.07	2.68
5	К-05-2018	4.30	0.29	-26.79	0.03	3.29
6	К-06-2018	3.48	0.03	-26.88	0.01	3.20
7	К-07-18	3.80	0.01	-26.80	0.00	3.28
8	К-08-2018	3.90	0.03	-26.04	0.07	4.07
9	К-09-2018	3.78	0.04	-26.94	0.08	3.14
10	К-18b-1-1	4.93	0.14	-24.72	0.36	5.43
11	К-18b-1-8	4.45	0.01	-25.98	0.09	4.13

(которые представляют собой породы, вмещающие водоносный комплекс) и различными по происхождению карстогенными карбонатами Абхазии приводится на рис. 1.

Обращает на себя внимание изотопно-тяжелый состав углерода в карбонатах Кындыга ($\delta^{13}\text{C}$ 3.36-4.93 ‰ VCDT), который характерен и для других изученных горячих травертинов. Это особенность

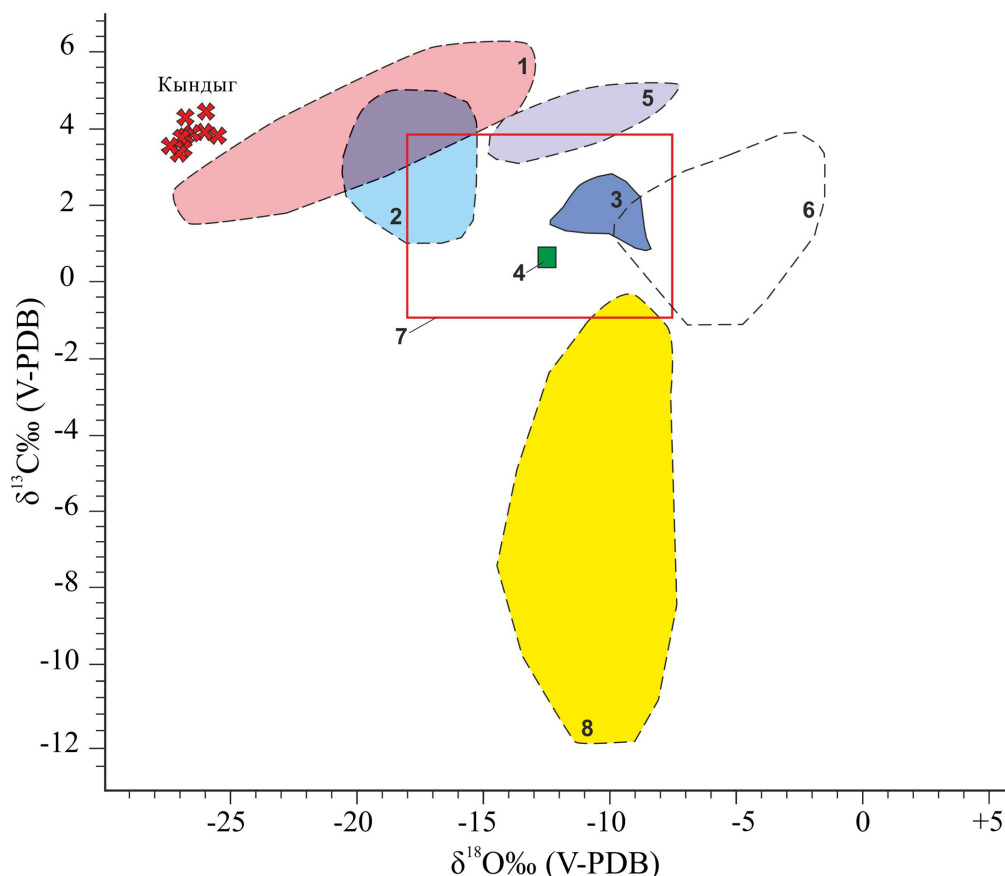


Рис. 1. Поля сравнения изотопного состава стабильных изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах различных генетических типов: 1) Травертин Мамонт Хот-Спрингс (Mammoth Hot Springs), Йеллоустоунский национальный парк, США [Chafetz, Guidry, 2003]; 2) Современные карбонаты термальных вод Егерзалок (Egerszalók), Венгрия [Kele et al., 2008]; 3) Плейстоценовые термальные карбонаты Будакалас (Budakalász), Венгрия [Kele et al., 2003]; 4) Термальные воды Фитеро (Fitero), Испания [Blasco et al., 2020]; 5) Ископаемые травертины геотермального района Камара (Kamara), Турция [Brogi et al., 2016]; 6) Ургонские эталонные баррем-аптские известняки [Léonide et al., 2014]; 7) Древний крупнокристаллический гидротермальный кальцит, Новоафонская пещера, Абхазия; 8) Современные кальцитовые спелеотемы пещер Новоафонская, Абрскила и Холодного грота, Абхазия

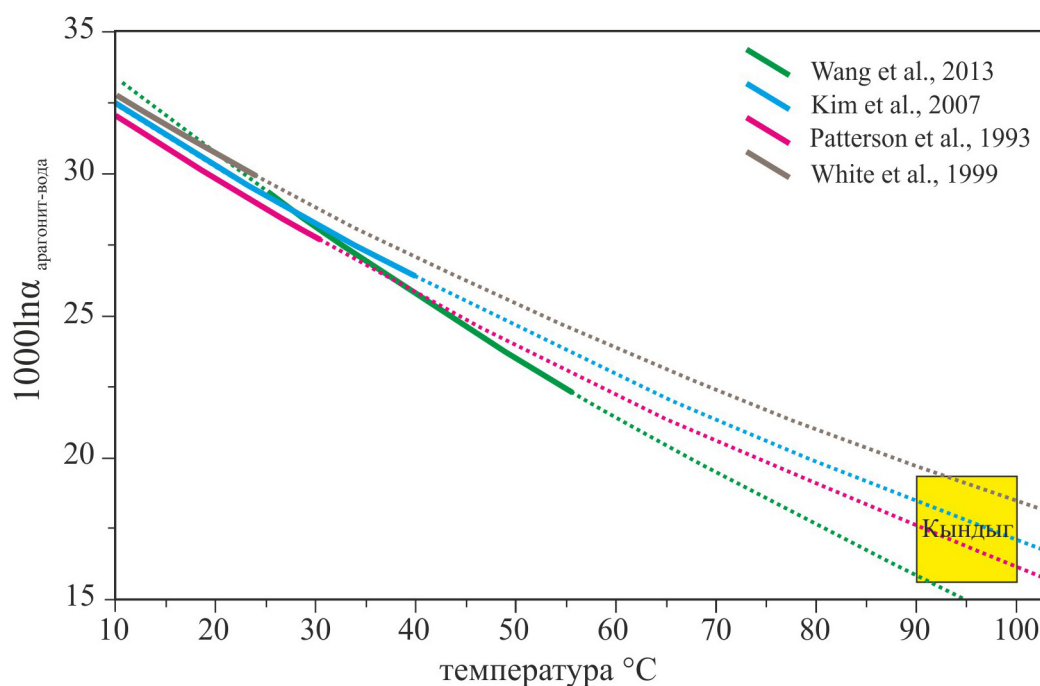


Рис. 2. Эмпирические данные по фракционированию изотопов кислорода между термальной водой и арагонитом Кындыга в сравнении с кривыми равновесного температурного фракционирования, приведенными в литературе (жирной линией показаны изученные диапазоны, пунктиром – экстраполяции в высокотемпературную область)

объясняют метаморфогенным (термогенным) происхождением CO_2 , связанное с термическим разложением карбонатных пород [Pentecost, 2005]. Образованный метаморфогенным путем CO_2 будет иметь изотопно-тяжелый состав, близкий к морским карбонатам, подвергавшимся разложению. На метаморфогенное происхождение CO_2 в Кындыге указывает и обнаружение газа с тяжелым изотопным составом в дегазациях на аналогичных скважинах в с. Приморское [Червяцова и др., 2018]. Дополнительное обогащение карбонатов тяжелым изотопом происходит в результате дегазации CO_2 , удаляющей из раствора преимущественно лёгкий изотоп. Среди объектов сравнения, наиболее близкие по изотопному составу оказались травертины Йеллоустоунских гейзеров, что объясняется схожими высокотемпературными условиями [Chafetz, Guidry, 2003].

По данным анализа 4 образцов, отобранных в 2017 и 2019 гг., изотопный состав кислорода в термальных водах Кындыга находится в диапазоне $\delta^{18}\text{O}$ от -13.97 до -12.88 ‰ VSMOW, что дает возможность рассчитать величину фракционирования изотопов между раствором и карбонатами. В сравнении с литературными данными по равновесному температурному фракционированию изотопов кислорода между водой и арагонитом, полученные результаты показаны на рис. 2. Стоит отметить, что нам не удалось найти в литературе температурные коэффициенты фракционирования изотопов кислорода, вычислен-

ные для высокотемпературных условий Кындыга. В различных лабораторных и эмпирических моделях, использованных для сравнения, расчёты были сделаны для диапазонов более низких температур: 3.2-30.3 °C [Patterson et al., 1993], 8-24 °C [White et al., 1999], 0-40 °C [Kim et al., 2007], 25-55 °C [Wang et al., 2013], поэтому мы были вынуждены использовать экстраполяцию на температуры кристаллизации карбонатов 90-100 °C (рис. 2).

Эмпирические данные достаточно хорошо сходятся с кривыми равновесного изотопного фракционирования для арагонита по Киму [Kim et al., 2007] и Паттерсону [Patterson et al., 1993], что позволяет с осторожностью говорить о применимости данных моделей для высокотемпературных условий.

Заключение.

Ранее нами было показано активное карбонатное минералообразование (арагонит и кальцит) на месторождении термальных вод Кындыг в Республике Абхазия. Вынос карбоната кальция термальными водами с глубины 2000 м и более свидетельствует об активном растворении карбонатных пород на значительной глубине, что позволяет рассматривать гидрогеологическую систему Кындыга как объект современного гипогенного гидротермального карста.

Изотопный состав углерода термальных карбонатов характеризуется значительным обогащением тяжелым изотопом ($\delta^{13}\text{C}$ 3.36 - 4.93‰ VCDT) как по сравнению с современными «холодными» карсто-

генными карбонатами, так и известняками мелового возраста. Схожий изотопный состав углерода характерен и для аналогичных «горячих травертинов», описанных в литературе. Эта особенность связана как с преобладанием в подобных системах изотопно-тяжелого CO_2 метаморфогенного происхождения (образованного при термическом разложении карбонатных пород), так и с дополнительным обогащением тяжелым изотопом в результате дегазации CO_2 из растворов при кристаллизации.

Наличие изотопно-тяжелого CO_2 в дегазациях над аналогичными термальными водами в с. Приморское [Червяцова и др., 2018] так же может свидетельствовать в пользу его метаморфогенного происхождения. Там самым, генерация метаморфогенного CO_2 , который затем растворяется в глубинных термальных водах и делает их коррозионно-способными, является важным механизмом, поддерживающим карстогенез в глубинных высокотемпературных условиях. В прошлом, этот механизм мог быть реализован в карстовых массивах, ныне выведенных в зону эпигенного карста (например, об этом свидетельствует крупнокристаллический кальцит с тяжёлым изотопным составом углерода, найденный в древних кавернах, вскрытых полостями Новоафонской пещеры).

Изотопно-легкий состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ -27.38... -24.72‰ VCDT) хорошо согласуется с коэффициентами равновесного температурного фракционирования между водой и арагонитом, по [Kim et al., 2007] и Паттерсоном [Patterson et al., 1993].

Авторы благодарны В.В. Мархолия за сопровождение во время проведения экспедиционных работ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ по проекту № 19-55-40005 Абх_а на тему: «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Васильев С.К. Минеральные соли из термальных вод месторождения Кындыг (Республика Абхазия, Западный Кавказ) // IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 5-8 февраля 2018 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 151–157.
2. Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Зайцева М.В., Карпова С.В., Чередниченко Н.В. Месторождение термальных вод Кындыг в Республике Абхазия: изотопно-геохимические особенности и состав отлагающихся из них минеральных солей // XXIV Всероссийская научная молодежная конференция «Уральская минералогическая школа-2018». К 200-летию со дня рождения академика Н.И. Кокшарова. 15-17 октября 2018 г. Екатеринбург: Альфа-Принт, 2018. С. 154–161.
3. Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяковская М.В., Червяцова О.Я., Дбар Р.С. Изотопные соотношения стронция термальных вод месторождения Кындыг и отлагающихся из них карбонатных солей // X Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 27-31 мая 2019 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2019. С. 193–196.
4. Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Киселёва Д.В., Червяковская М.В., Карпова С.В., Чередниченко Н.В., Дбар Р.С. Минеральные соли, образующиеся из термальных вод месторождения Кындыг в Абхазии // «Минералогические музеи–2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». Научная конференция, посвященная 200-летию кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета. 17-19 сентября 2019 г. СПб: СПбГУ, 2019. С. 157–159.
5. Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяковская М.В., Червяцова О.Я., Садыков С.А., Дбар Р.С. Изотопные соотношения стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) термальных вод месторождения Кындыг и отлагающихся из них минеральных солей // XXII Симпозиум по геохимии изотопов им. А.П. Виноградова. 29-31 октября 2019 г. Расширенные тезисы докладов / ГЕОХИ РАН. М: Акварель, 2019. С. 367–372.
6. Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Червяковская М.В., Карпова С.В., Чередниченко Н.В., Дбар Р.С. Изотопно-геохимические особенности карбонатов и термальных вод месторождения Кындыг (Республика Абхазия) // Литосфера. 2020. (В печати).
7. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Филиппова К.А., Дбар Р.С. Некоторые особенности гидрохимического режима Новоафонской пещеры (Западный Кавказ) в контексте современного минералообразования и условий питания карстовых вод // Устойчивое развитие горных территорий. 2018. Т. 10. № 1(35). С. 77–90.
8. Blasco M., Auqué L.F., Gimeno M.J., Asta M.P., Mandado J. Stable isotope characterisation of recent aragonite travertine deposits associated with the Fitero thermal waters (Spain) // International Journal of Earth Sciences. 2020. P. 1–16.
9. Brogi A., Alçiçek M.C., Yalçiner C.Ç., Capezzuoli E.,

- Liotta D., Meccheri M., Shen C.-C. Hydrothermal fluids circulation and travertine deposition in an active tectonic setting: Insights from the Kamara geothermal area (Western Anatolia, Turkey) // *Tectonophysics*. 2016. V. 680. P. 211–232.
10. Chafetz H.S., Guidry S.A. Deposition and diagenesis of Mammoth hot springs travertine, Yellowstone National Park, Wyoming, USA // *Canadian Journal of Earth Sciences*. 2003. V. 40(11). P. 1515–1529.
11. Kele S., Vaselli O., Szabó C., Minissale A. Stable isotope geochemistry of pleistocene travertine from Budakalász (Buda Mts, Hungary) // *Acta Geologica Hungarica*. 2003. V. 46(2). P. 161–175.
12. Kele S., Demény A., Siklósy Z., Németh T., Tóth M., Kovács M.B. Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation // *Sedimentary Geology*. 2008. V. 211(3-4). P. 53–72.
13. Kim S.T., O'Neil J.R., Hillaire-Marcel C., Mucci A. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: influence of temperature and Mg^{2+} concentration // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71(19). P. 4704–4715.
14. Léonide P., Fournier F., Reijmer J.J., Vonhof H., Borgomano J., Dijk J., Rosenthal M., Goethem M., Cochard J., Meulenaars K. Diagenetic patterns and pore space distribution along a platform to outer-shelf transect (Urgonian limestone, Barremian–Aptian, SE France) // *Sedimentary Geology*. 2014. V. 306. P. 1–23.
15. Patterson W.P., Smith G.R., Lohmann K.C. Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonitic otoliths of freshwater fishes // *Climate change in continental isotopic records*. 1993. V. 78. P. 191–202.
16. Pentecost A. *Travertine*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005. 445 p.
17. Potapov S.S., Chervyatsova O.Ya., Parshina N.V., Vasil'yev S.K. Mineral Salts from the Thermal Waters of the Kyndyg Deposit (the Republic of Abkhazia, the Western Caucasus) // “Minerals: structure, properties, methods of investigation - 9th Geoscience Conference for Young Scientists” / *Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. 2019. P. 183–193.
18. Wang Z., Gaetani G., Liu C., Cohen A. Oxygen isotope fractionation between aragonite and seawater: developing a novel kinetic oxygen isotope fractionation model // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 117. P. 232–251.
19. White R.M.P., Dennis P.F., Atkinson T.C. Experimental calibration and field investigation of the oxygen isotopic fractionation between biogenic aragonite and water // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1999. V. 13. P. 1242–1247.