



## **Глава 2**

### **ГИДРОТЕРМЫ СИХОТЭ-АЛИНЯ. ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ГЕОХИМИЯ ВОД**

Рассматриваемые в данной главе гидротермальные системы представлены минеральными водами (углекислыми и содовыми), которые располагаются в пределах Сихотэ-Алинской тектонически – активной области. Шмаковское месторождение и Шетухинская группа углекислых вод локализованы в пределах Западного Сихотэ-Алия. Ленинская и Самаркинская группы располагаются в его центральной части, Лужковское проявление и месторождение Горноводное – в восточной части Сихотэ-Алия. Термальные воды обнаружены только в пределах Восточного Сихотэ-Алия в его южной (Чистоводненская группа) и северной (группа Амгу) частях (рис. 1).

Согласно традиционной схеме тектонического районирования, Шмаковская группа вод располагается в пределах докембрийского Ханкайского массива, Шетухинская – в поле развития Pz-Mz слабодислоцированных вулканогенно-осадочных пород. Ленинская и Самаркинская группы расположены в поле развития преимущественно осадочных пород (алевролиты, песчаники, кремни) P-T-J возраста. Лужковская группа и Горноводненское месторождение углекислых вод и термальные воды (Чистоводненское месторождение и Амгу) проявлены в пределах крупнейшего на Дальнем Востоке Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. В свете современных представлений (Ханчук и др., 1995), Сихотэ-Алин представляет собой коллаж террейнов различного состава и возраста (рис. 1). На Сихотэ –Алине широко распространены разломы в основном с-в простирания, среди которых особое место занимает крупнейший ли-неамент – Центральный разлом. Важно подчеркнуть, что в мезозое-кайнозое территория Сихотэ-Алинской области неоднократно омолаживалась, разломы активизировались, преобладали левосторонние сдвиги (Уткин, 1989).

Ниже кратко остановимся на характеристике террейнов, в которых локализованы выходы минеральных вод (углекислых и термальных). Расположенная на самом западе Приморского края *Шмаковская группа углекислых вод* (Авдеевский, Медвежий, Остросопочный, Уссурский и др.) локализована преимущественно в

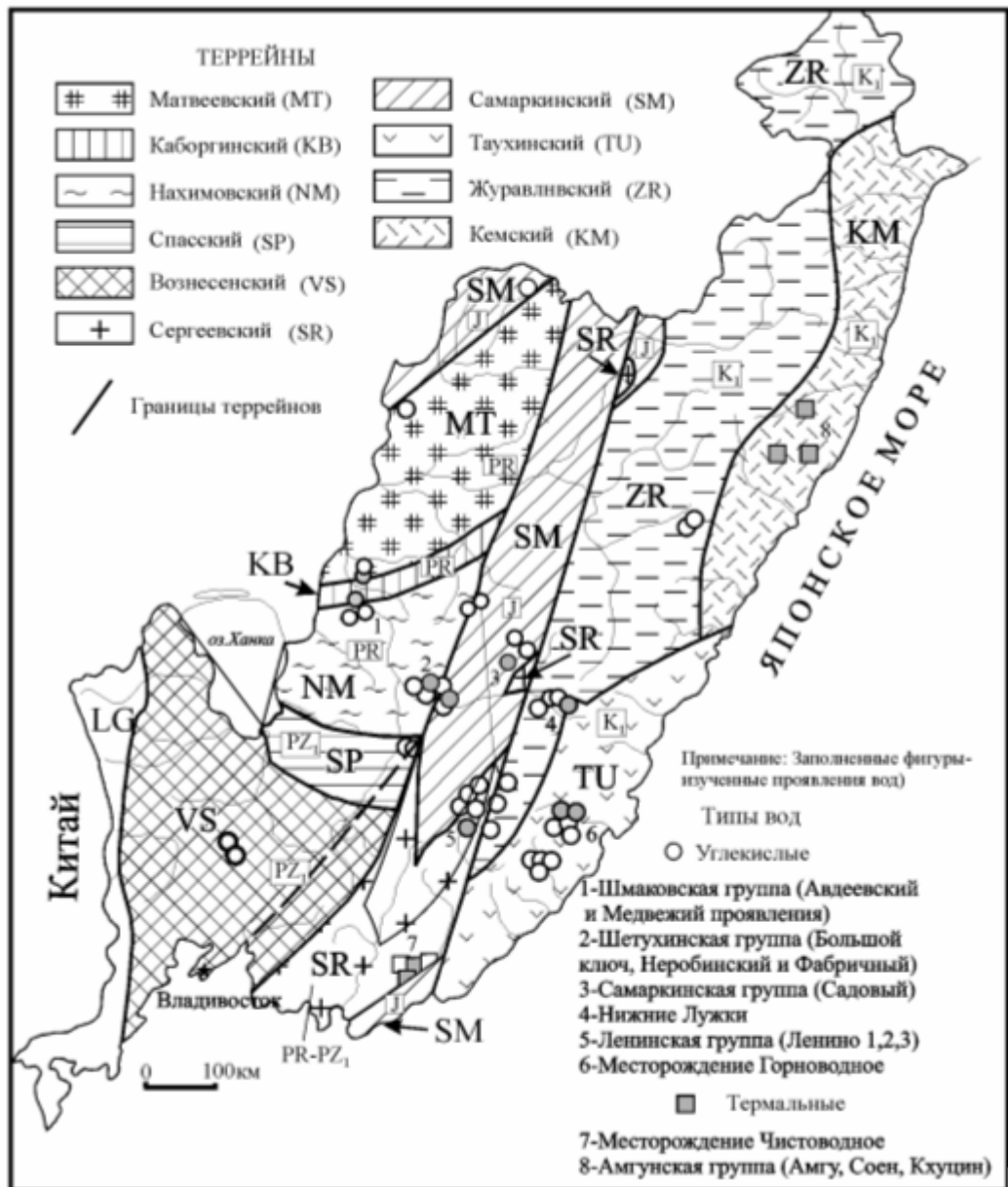


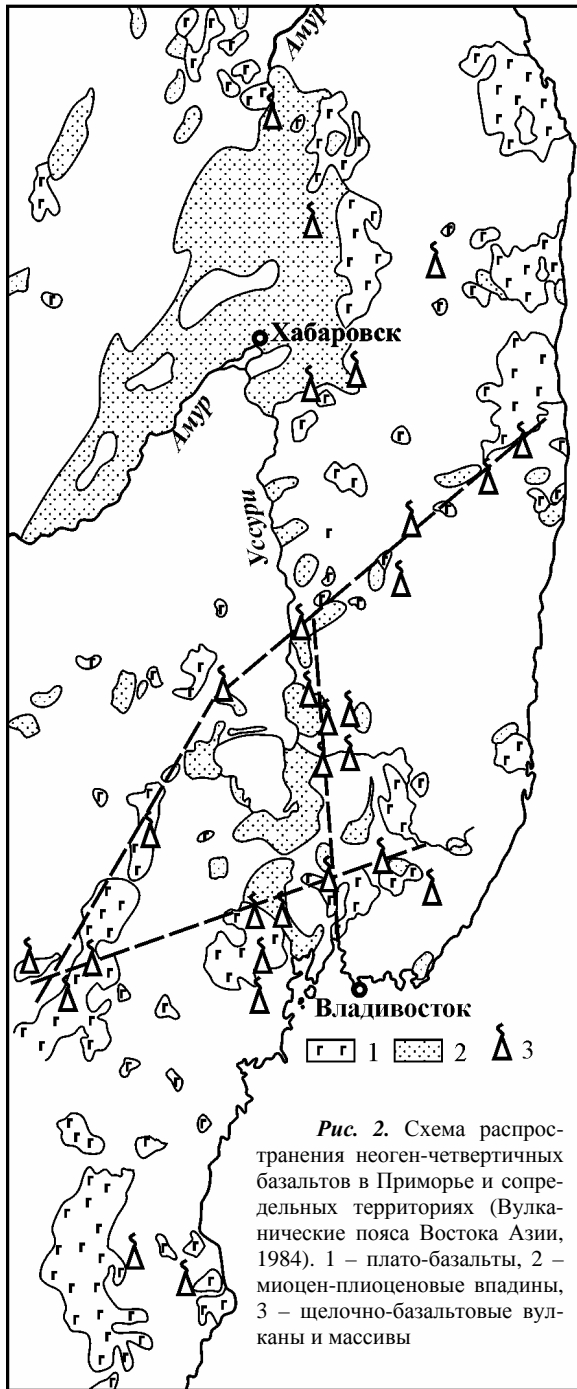
Рис. 1. Карта террейнов (Ханчук и др., 1995) и схема распространения углекислых и термальных вод Сихотэ-Алиня

пределах Кабаргинского террейна, граничащего с Матвеевским на юге и Нахимовским – на севере. Кабаргинский террейн представляет собой полосу широтного простираения шириной 10-25 км, где обнажаются метаморфические породы, включая мрамора и глинистые сланцы, верхнего протерозоя и нижнего палеозоя. Матвеевский террейн сложен докембрийскими кристаллическими образованиями (преимущественно диопсид-кальцитовые мрамора и гранат-биотит-кордиеритовые гнейсы). Нахимовский террейн сложен, главным образом, кристаллическими метаморфическими породами (биотитовые гнейсы и мусковит-графитовые сланцы) докембрийского возраста. В районе Шмаковского месторождения широко распространены граниты и на отдельных участках лавы неогенового возраста.

*Шетухинская группа* углекислых вод (ист. Большой Ключ, Неробинский и Фабричный) расположены в пределах Нахимовского и Самаркинского террейнов. Самаркинский террейн протягивается длинной полосой вдоль края Матвеевского-Нахимовского террейнов и ограничивается на северо-западе крупнейшим на Сихотэ-Алине Арсеньевским разломом, а на востоке – Центральным разломом (рис. 1). Оба являются левосторонними сдвигами. Самаркинский террейн сложен комплексом пород, характеризующих аккреционную призму (Ханчук и др., 1995), в котором различают матрикс, сложенный турбидитовыми и меланжевыми толщами с разновозрастными включениями (кремнистые породы, известняки и базальты). Возрастной диапазон матрикса, по-видимому, юрский, а включений – от карбона до перми?

*Самаркинская группа* вод (ист. Садовый) расположена на восточной окраине одноименного террейна, описанного выше. *Ленинская группа* вод располагается на стыке трех террейнов: Сергеевского, Самаркинского и Журавлевского. Сергеевский террейн, расположенный на юге Приморья, объединяет додевонские кристаллические породы Южного Приморья, среди которых преобладают габброиды Сергеевского массива (рис. 1).

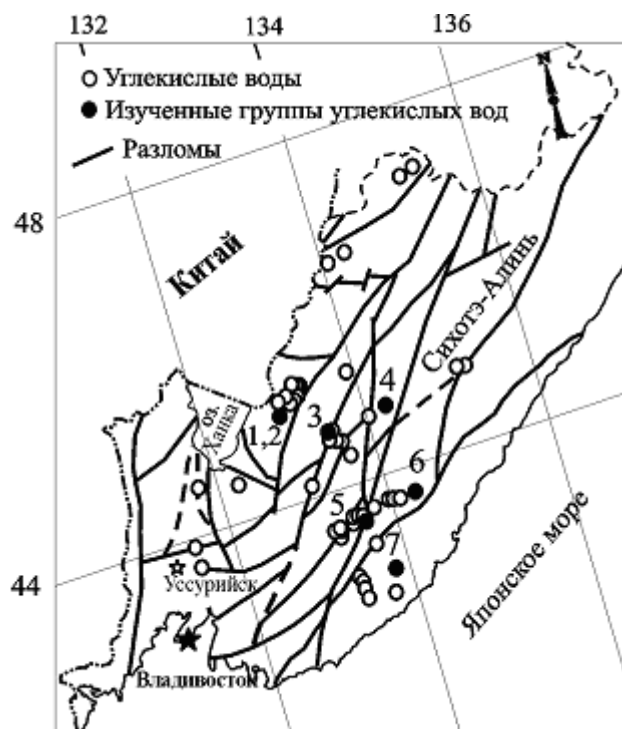
Группа вод *Нижние Лужки* локализована в юго-восточной части Журавлевского террейна и частично в Таухинском террейне. Журавлевский террейн на западе ограничен Центральным разломом Сихотэ-Алиня и представлен, прежде всего, терригенными породами нижнего мела. Нижнемеловые отложения отчетливо разделяются на два возрастных интервала: берияс-валанжинский (алевролиты, алевроаргиллиты, пикриты и базальты) и готерив-альбский, представленный в основном песчаниками и аргиллитами. Месторождение углекислых вод "*Горноводное*" расположено в Таухинском террейне, который является южным окончанием Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, сложенного вулканогенными породами (андезитами и дацитами) верхнего мела. Следует отметить, что в истории геологического развития Сихотэ-Алиня на границе нижнего и верхнего мела была проявлена активная вулканическая деятельность, в результате которой произошло формирование Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, являющегося сегментом вулканического пояса Азии. В позднем олигоцене происходила активизация вулканизма на западе Приморья с формированием наложенных впадин. В миоцене-плиоцене образовались Шуфановские и Шкотовские платобазальты на юге Приморья. Вулканизм сопровождался тектонической активизацией области. На карте (рис. 2) показано распространение неоген-четвертичного вулканизма на территории. Тектоническая активность региона и в настоящее время достаточно высокая, и по сей день проявления углекислых вод скорее всего связаны с активными тектоническими подвижками, которые неоднократно происходили на территории Приморья. Это хорошо видно на схеме разломов (рис. 3).



Таким образом, выходы изученных углекислых вод Приморья приурочены, прежде всего, к границам крупных тектоностратиграфических блоков (террейнов) и контролируются разломной тектоникой первого порядка и опережающими их разломами и трещинами более низкого порядка, причем последние являются наиболее проницаемыми и водообильными. Активные подвижки в мезозое и кайнозое привели к формированию сбросов и сдвигов различного масштаба на всей территории Приморского края. Углекислые воды располагаются, в породах как осадочного генезиса, так и магматического, причем возрастной диапазон пород достаточно широк: от протерозоя на западе до верхнего мела на востоке Приморья.

Термальные воды Приморья расположены в его восточной части вдоль Японского моря. На юге на границе Сергеевского и Самаркинского террейнов располагается Чистоводненская группа термальных вод (южная группа). На севере, в пределах Кемского террейна, размещаются проявления: Амгу, Сайон, Кхуцин (северная группа), рис.1. В Кемский террейн объединяются островодужные образования апта-альба, которые перекрываются верхнеальбскими вулканогенно-осадочными образованиями (Ханчук и др., 1995). Южная группа термальных вод приуро-

чена к приконтактной части позднемеловых гранитов нормального ряда. Северная группа источников расположена на границе гранитов и мезо-кайнозойских эффузивов. Выходы термальных вод известны и далее на север вдоль побережья Охотского и Японского морей, в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса, причем температура вод здесь выше, чем в Приморье (Кирюхин, Резников, 1962; Чудаева, и др., 1999).



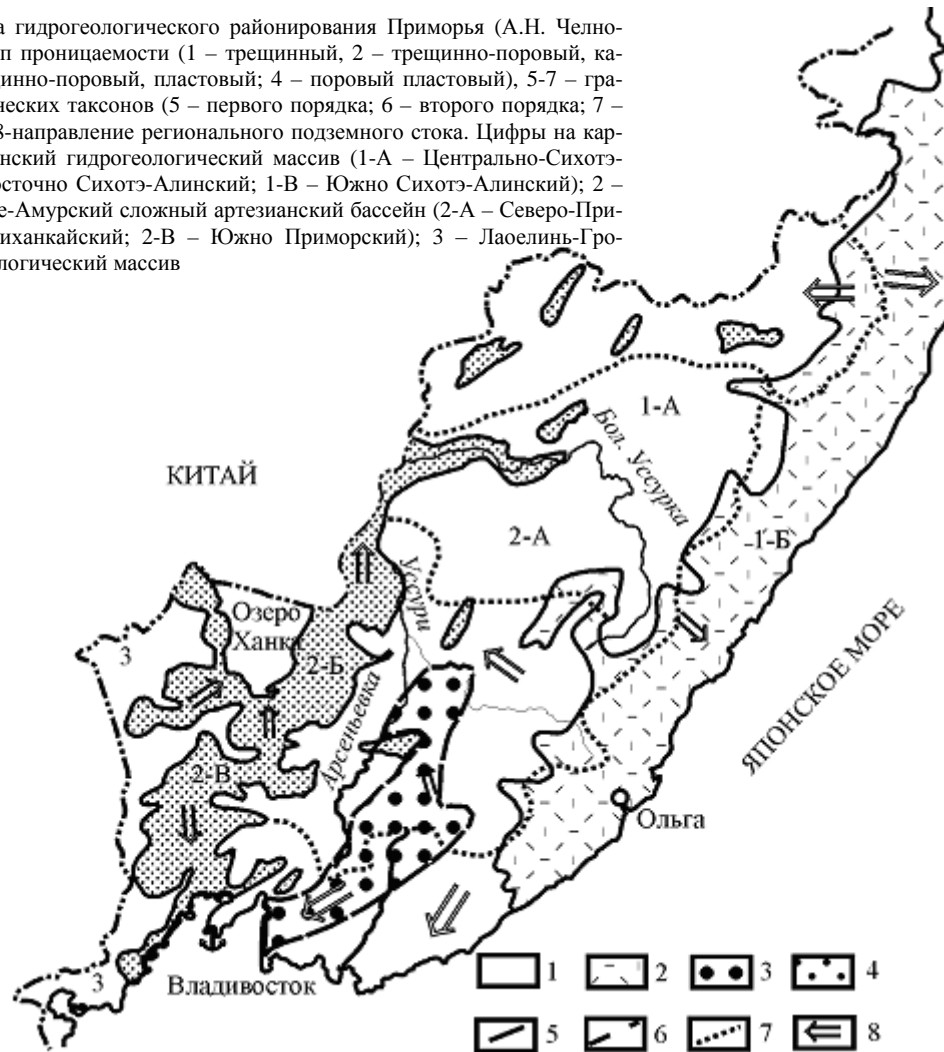
**Рис.3.** Расположение выходов углекислых вод на схеме распространения разломов Приморья. Выходы углекислых вод: 1, 2 – Медвежий и Авдеевский, 3 – Большой ключ, 4 – Садовый, 5 – Нарзан, 6 – Нижние Лужки, 7 – Горноводный

Таким образом, расположение термальных вод Приморья характеризуется их приуроченностью к позднемеловым гранитным массивам и их контактам. Тектонический фактор контролирует, прежде всего, расположение гранитных массивов, циркуляция вод в которых осуществляется по нарушениям сколового и трещинного характера.

Гидрогеологическое районирование территории было проведено рядом исследователей (Караванов, 1980, Рынков 1988, Челноков 1994, 1997). Предложенные схемы районирования характеризуются сходным подходом при выделении таксономических единиц. В основу положен структурно-тектонический принцип (Пиннекер, 1977). Ниже кратко остановимся на схеме гидрогеологического районирования, предложенной В.С. Рынковым (1988) и А.Н. Челноковым (1994). В пределах Приморья выделяются три крупные гидрогеологические области с востока на запад: Сихотэ-Алинская, Лаоелин-Гродековская и Приморская (рис.4). Каждый из массивов подразделяется на несколько гидрогеологических провинций.

Сихотэ-Алинский массив – наиболее крупный в Приморье. Он занимает около 70% ее территории. Для этого массива характерны в основном напорные и безнапорные трещинные и трещинно-жильные воды, распространенные преимущественно в докайнозойских скальных породах. Как отмечает А.Н. Челноков (1994, 1997), распространение поровых вод ограничено и они развиты только в небольших, наложенных впадинах кайнозойского возраста. Питание подземных вод осуществляется в основном за счет атмосферных осадков. Сихотэ-Алинский гидрогеологический массив подразделяется на три гидрогеологические провинции: Восточно-

**Рис. 4.** Схема гидрогеологического районирования Приморья (А.Н. Челноков, 1994). 1-4 – тип проницаемости (1 – трещинный, 2 – трещинно-поровый, каверновый; 3 – трещинно-поровый, пластовый; 4 – поровый пластовый), 5-7 – границы гидрогеологических таксонов (5 – первого порядка; 6 – второго порядка; 7 – третьего порядка); 8-направление регионального подземного стока. Цифры на карте: 1 – Сихотэ-Алинский гидрогеологический массив (1-А – Центрально-Сихотэ-Алинский; 1-Б – Восточно Сихотэ-Алинский; 1-В – Южно Сихотэ-Алинский); 2 – Приморский (Нижне-Амурский сложный артезианский бассейн (2-А – Северо-Приморский; 2-Б – Приханкайский; 2-В – Южно Приморский); 3 – Лаоелинь-Гродковский гидрогеологический массив



Сихотэ-Алинскую, приуроченную в одноименному вулканическому поясу, Центрально-Сихотэ-Алинскую, охватывающую центральную и западную части Сихотэ-Алиня, и Южно-Сихотэ-Алинскую, приуроченную к позднемеловым наложенным угленосным впадинам на юге Сихотэ-Алиня (рис. 4).

В Восточно-Сихотэ-Алинской провинции подземные воды формируются в верхней трещиноватой зоне преимущественно эффузивных пород от мела до неогена. Наиболее проницаемыми являются пористые разности эффузивных пород и туфы. По условиям формирования эти воды близки водам вулканогенов (Кирюхин и др., 1989). Подземный сток направлен в Японское море, но это касается глубоких горизонтов вод, расположенных ниже местного базиса эрозии. Воды верхней трещиноватой зоны направлены к руслу ближайшего водотока и формируют максимальную по величине составляющую подземного стока (Челноков, 1994).

Центрально-Сихотэ-Алинская провинция характеризуется значительным распространением подземных вод верхней трещиноватой зоны, которая развита до глубины 100 м и хорошо

проницаема для поверхностных вод. Более глубокие горизонты подземных вод в этой провинции связаны с трещинами, оперяющими разломы. Глубина эрозионного вреза и зоны активного водообмена составляет здесь 300-500 м (Челноков, 1994). Следует также отметить, что для этой территории характерно выпадение самого большого количества атмосферных осадков.

Южно-Сихотэ-Алинская провинция, как отмечалось выше, расположена на юге Приморья и развита в пределах угленосных впадин. Водовмещающими породами являются преимущественно трещиноватые терригенные и угленосные толщи. Наряду с трещинными водами здесь развиты и пластовые воды.

Приморский гидрогеологический массив расположен на западе Приморья (Западно-Приморская равнина) и приурочен к серии наложенных кайнозойских впадин, протягивающихся с юга на север (Рынков, 1988, Челноков, 1994, 1997). Впадины заполнены осадочными, слаболитифицированными породами (пески, галечники, алевролиты, глины) палеоген-четвертичного возраста с общей мощностью 1000-1500 м. Здесь развиты преимущественно пластовые-поровые воды, причем в нижней части разреза напорные, в верхней безнапорные. Активным водообменом охвачена верхняя часть разреза. В пределах указанного массива выделяются три провинции (Рынков 1988) или артезианских бассейна (Челноков 1994, 1997): Северо-Приморская, Приханкайская и Южно-Приморская, каждая из которых характеризуется автономным источником формирования подземных вод и собственным направлением региональной разгрузки. Расположенный на юге Приморский артезианский бассейн (провинция) содержит в основном пресные подземные воды гидрокарбонатно-кальциевого состава. Подземный сток направлен на юг в Японское море. Особенностью Приханкайской провинции является то, что формирование наложенных впадин происходило здесь на метаморфизованных породах Ханкайского массива и направление подземного стока сосредоточено к оз. Ханка. Как отмечает В.С. Рынков (1988), для этой провинции характерно наличие древних погребенных аллювиальных отложений, которые являются водоносными горизонтами и обладают высокой водообильностью. Северо-Приморская провинция, расположена в пределах долин рек Уссури и Большая Уссурка, где развиты малые артезианские бассейны. Водоносными горизонтами являются осадочные комплексы палеоген-неогенового возраста и четвертичный аллювий. Региональный подземный сток в этой провинции направлен на север, в сторону Охотского моря.

Лаоелинь-Гродековский массив расположен в юго-западной части Приморья. Формирование подземных вод здесь связано с верхней трещиноватой зоной (Челноков, 1994, 1995, 1997).

Развиты также небольшие наложенные депрессии, в которых происходило формирование артезианских бассейнов с поровыми и пластовыми пресными водами. Разломные зоны являются слабо проницаемыми для вод.

Таким образом, трещинно-жильный тип подземных вод является наиболее распространенным в пределах Сихотэ-Алинской структуры. Основным источником водного питания являются атмосферные осадки. Подземные воды этого типа имеют невысокую минерализацию: 0.2-0.5 г/л, что свидетельствует о высокой скорости водообмена. Как отмечает А.Н. Челноков (1997), запасы трещинно-жильных вод в центральной части Сихотэ-Алиня незначительны (дебиты скважин менее 200 м<sup>3</sup>/сут). Для подземных вод Приморского массива, в пределах артезианских бассейнов, характерна более высокая минерализация вод – до 0.9 г/л, и здесь сосредоточены основные запасы подземных вод.

Проявления углекислых и термальных вод сосредоточены, главным образом, в Сихотэ-Алинском гидрогеологическом массиве, за исключением Шмаковской группы углекислых вод,, расположенных на границе двух массивов Сихотэ-Алинского и Приморского.

## **2.1. УГЛЕКИСЛЫЕ ВОДЫ СИХОТЭ-АЛИНЯ**

Углекислые минеральные воды пользуются большим распространением на территории Дальнего Востока, в том числе Приморского края, и наиболее активно эксплуатируются в настоящее время. История изучения минеральных вод Приморского края насчитывает более 100 лет. Крупнейшая сводка по составу минеральных вод и пространственному их размещению содержится в томе XXV "Гидрогеология СССР. Приморский край." (1969 г.). Отметим, что основные усилия исследователей минеральных вод Приморья были направлены, прежде всего, на решение прикладных задач, связанных с оценкой ресурсов минеральных вод, их бальнеологических свойств и т.д. Вопросы формирования минеральных вод (происхождение водной и газовой составляющих, геохимические аспекты взаимодействия вода-порода и другие) оставались в стороне. Это связано, прежде всего, с ограниченными аналитическими возможностями научных и производственных организаций России. Благодаря сотрудничеству со специалистами Великобритании и Японии, в котором автор принимал непосредственное участие, появились первые достоверные результаты по с микроэлементам и стабильным изотопам в минеральных водах Сихотэ-Алиня (Shand et al, 1995; Chudaeva et al., 1995; Чудаев и др., 2000; Chudaev et al, 2001). Эти данные легли в основу монографии по минеральным водам Приморья (Чудаева, и др., 1999), в которой приведены обширные сведения по химическому составу подземных минеральных вод и освещены вопросы их происхождения.

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный материал по различным направлениям в изучении минеральных вод Приморья. Среди большого разнообразия проявлений углекислых минеральных вод рассмотрим несколько принципиальных групп, расположен-



ных вкрест простираения основных геологических структур Сихотэ-Алиня с запада на восток: сочленение древнего Ханкайского массива и структур Западного Сихотэ-Алиня, с одной стороны и вулканогена мелового возраста, расположенного вдоль побережья Японского моря – с другой. Каждая из выбранных групп характеризуется своими физико-географическими условиями: климатом (резко континентальный на западе и прибрежно-морской на востоке), орографией (равнинный рельеф на западе и горный в центральной части и на побережье) и почвами (лесные горнотундровые в центральной и восточной частях и степные на западе). Рассмотрим следующие группы углекислых вод: Шмаковская (проявления Авдеевское, Остросопочное, Медвежье 1, 2, Старошмаковское, Уссурский участок – скв. 4Э) и Шетухинская (Большой Ключ, Неробинский и Фабричный), расположенные на западном Сихотэ-Алине, Самаркинская (Садовый) и Ленино (Парубский, Пуховский и Нарзанный) в центральной части Сихотэ-Алиня, Нижние Лужки и Горноводненская (месторождение "Горноводное") -на восточном Сихотэ-Алинь (рис. 2, 4).

### **2.1.1. Западный Сихотэ-Алинь**

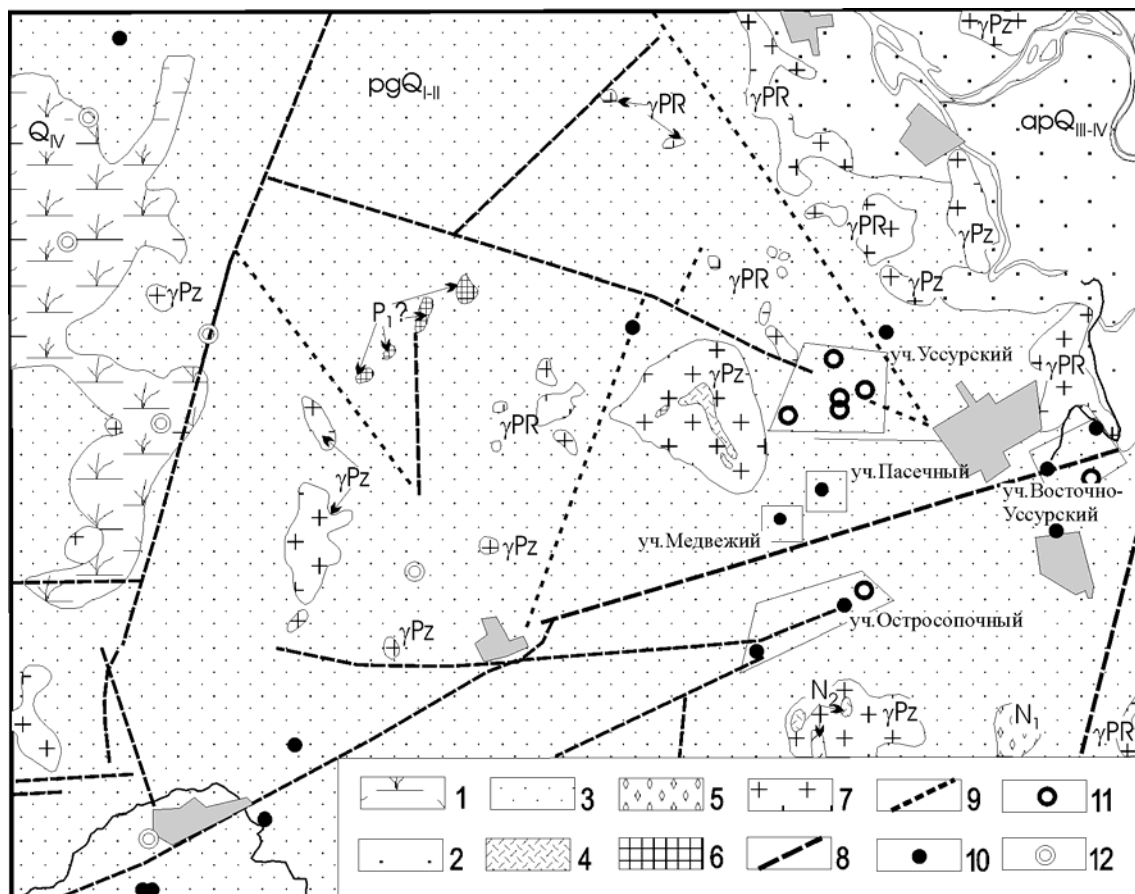
Среди углекислых вод Западного Сихотэ-Алиня рассмотрим крупнейшее на Дальнем Востоке Шмаковское месторождение, запасы которого оцениваются в 1697 м<sup>3</sup>/сут и Шетухинское проявление.

Шмаковская группа вод расположена в зоне сочленения структур Западного Сихотэ-Алиня и восточной окраины Ханкайского массива в долине р. Уссури и захватывает междуречье Уссури-Сунгач. Рельеф определяется переходом гор в Западно-Приморскую равнину. В геологическом строении района принимают участие породы разного возраста –от нижнепротерозойских до четвертичных (рис. 5). Нижнепротерозойский комплекс пород, относящихся, по-видимому, к осколкам Ханкайского массива, состоит из метаморфических пород биотит-силлиманитовых сланцев и гнейсов, амфиболитов и мраморов. Силур-девонские интрузивные образования представлены гранитами и гранодиоритами. Незначительным распространением пользуются отложения верхней перми с риолитами и андезитами, туфами, песчаниками и алевролитами. Осадочные верхнепалеогеновые образования представлены песчаниками с отдельными прослоями бурых углей. Среди эффузивов кайнозойского возраста преобладают базальты, излияние которых связано с этапом тектонической активности района в плиоцене (Геологическая карта, 1986; Назаренко, 1987). Территория характеризуется тектонической раздробленностью. Наиболее крупной структурой, к которой приурочено Шмаковское месторождение является Павло-Федоровский горст, протягивающийся с востока на запад полосой шириной 12-16 км (рис. 5).

В пределах района выделены водоносные горизонты, в различной степени участвующие в формировании химического состава вод месторождения (Челноков, 1997).

*Водоносный горизонт четвертичных аллювиальных отложений* приурочен к долине р. Усури и ее притоков. Водовмещающие породы представлены песками и гравийно-галечными отложениями. Средняя мощность горизонта составляет 20-30 м. Горизонт характеризуется высокой водообильностью, удельные дебиты скважин 1.5-7 л/сек. Воды безнапорные, поровые, по химическому составу пресные с низкой минерализацией (< 0.3 г/л).

Воды верхней трещиноватой зоны и зон тектонических нарушений имеют повсеместное распространение в палеозойских гранитоидах. Трещиноватость в пределах 50-150 м связана с процессами выветривания, ниже – со сдвиговыми дислокациями, т.е. имеет, скорее всего, тек-



**Рис. 5.** Схема гидрогеологических условий района Шмаковского месторождения углекислых вод (Чудаева и др. 1999). 1 – современные отложения, торфяники; 2 – аллювиальные, пролювиальные и озерные отложения; Пески, суглинки, галечники; 3 – водоупорные четвертичные полигенетические отложения; 4 – базальты; 5 – галечники с линзами песков, супесей; 6 – кремнистые породы, спилиты, андезиты; 7 – граниты; 8 – установленные разломы; 9 – предполагаемые разломы; 10 – минеральные источники; 11 – скважины с минеральной водой; 12 – разведочные скважины

тоническую природу (Челноков, 1997). Водообильность пород неравномерная, в связи с этим дебит скважин колеблется в пределах 0.01-10 л/с. Максимальной водообильностью обладают

хорошо проработанные области разломов, выходящие в приповерхностную зону. По составу воды в основном пресные, кальциевые. К отдельным активным разломным зонам приурочены углекислые воды с минерализацией до 2 г/л.

Водоносные комплексы неогена и палеогена имеют подчиненное значение при формировании ресурсов и химического состава минеральных вод.

Углекислые минеральные воды имеют локальное распространение в пределах изученной площади и контролируются выходами разломов в зону верхней трещиноватости. Минерализация вод колеблется в широких пределах – от 0.1 до 3 г/л и зависит от типа вмещающих пород, содержания гидрокарбонат-иона и времени контакта вод с окружающими породами. В центральной части месторождения (участки Пасечный и Уссурский) водовмещающими породами являются граниты. Здесь запасы минеральных вод определяются запасами верхней трещиноватой зоны и зон разломов. В восточной части месторождения минеральные воды распространены не только в зоне трещиноватости, но и в поровых коллекторах четвертичного возраста галечников и песков, где они смешиваются с пресными аллювиальными водами (участок Восточно-Уссурский). В западной части месторождения минеральные воды вскрываются скважинами в водоносном комплексе неогена, перекрывающего граниты, и минеральные воды по разлому разгружаются в межпластовый водоносный горизонт песков и слаболитифицированных песчаников неогена.

Среди выделенных девяти типов углекислых вод складчатых областей Г.С. Вартапяном (1977) Шмаковское месторождение рассматривается как пример месторождения, контролируемого кольцевыми сбросами. На самом деле геологическая ситуация, рассмотренная выше для Шмаковского месторождения, свидетельствует, что оно связано с крупными сбросами и надвигами, которые привели к формированию Павло-Федоровского горста.

В пределах Шмаковского месторождения минеральных вод нами изучены проявления: Авдеевский; Медвежий 1 и 2; Остросопочный, Уссурский (скв. 4Э), Старошмаковкий, причем опробование первых четырех проявлений проведено трижды в разные периоды времени (Shand et al, 1995; Чудаева и др., 1999; Чудаев и др., 1999, Чудаев и др., 2000; Chudaev et al., 2001; Чудаев, 2001; Чудаева, 2003).

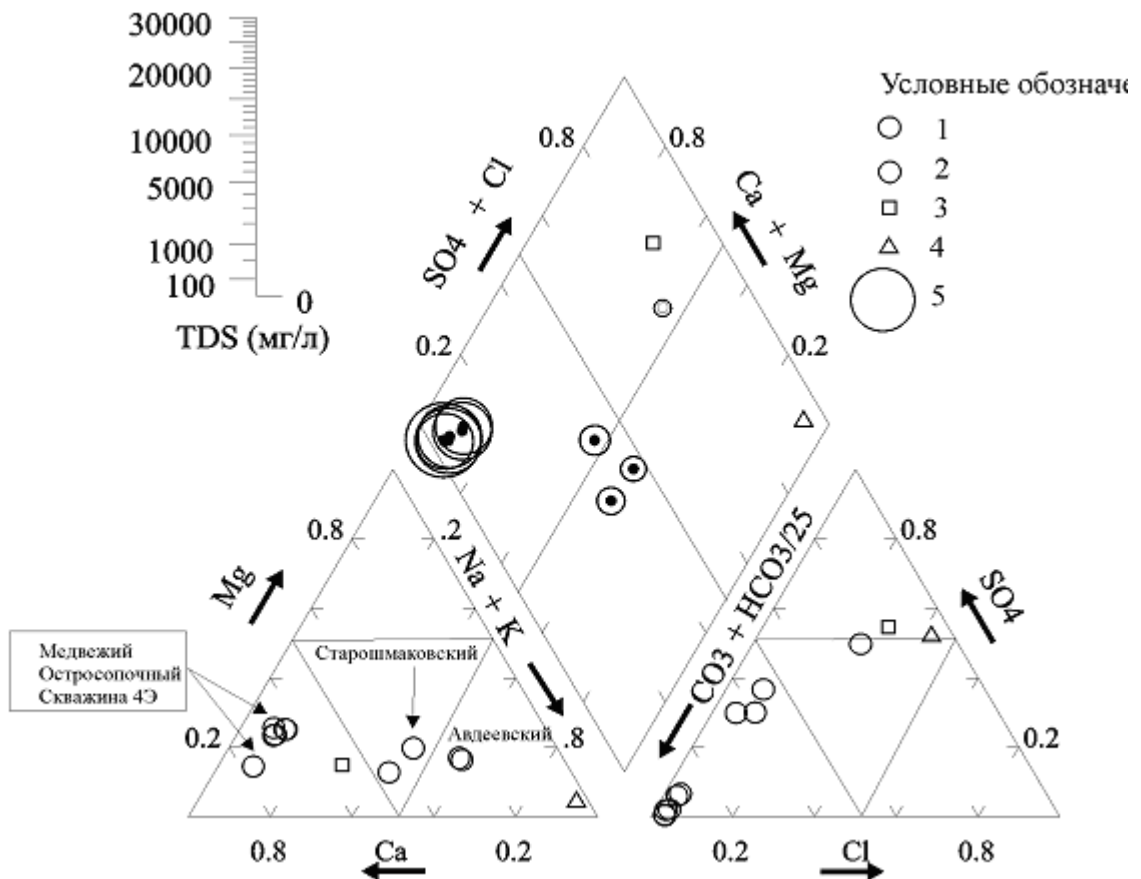
Данные о химическом составе вод изученных проявлений Шмаковской группы приведены в табл. 1. Замеренная температура в источниках изменяется в пределах 8°-12.7°С. Растворенный кислород в минеральных источниках близок к нулю, что свидетельствует о том, что система закрыта по отношению к кислороду воздуха. Все изученные воды слабокислые, рН варьирует от 5.03 до 6.01. Замеренная электропроводность (SEC) минеральных вод варьирует в широких пределах – от 218 до 1899  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , причем минимальные значения характерны для источника Авдеевского, а максимальные – для источника Медвежьего (табл. 1). Низкая электропроводность источника Авдеевского вполне объяснима: он находится непосредственно в долине

реки, и минеральные воды разбавляются пресными аллювиальными водами, в составе которых существенную роль играет натрий. По уровню минерализации среди изученных углекислых вод Шмаковской группы выделяются две группы: слабоминерализованные с  $SEC = 218-272$   $\mu S/cm$  (Авдеевский и Старошмаковский) и умеренно минерализованные с





SEC > 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Для сравнения в табл. 1 приведены пресные подземные воды (скважина глубиной 80 м в пос. Глазьевка), для которых электропроводность составляет 179.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Речная вода (р. Уссури, пос. Кировский) имеет электропроводность, равную 61.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Дождевые воды, собранные здесь же, характеризуются крайне низкой электропроводностью. На ромбической диаграмме (рис. 6) хорошо видно реальное соотношение минерализации для вод Шмаковской группы. Для сравнения приведены (вне масштаба минерализации) речные и дождевые воды. Происходит последовательное возрастание общей минерализации вод от дождевых к речным, далее к пресным подземным и, наконец, к углекислым минеральным. Изменение общей минерализации не может не сказаться на соотношении основных ионов. На диаграмме 6 расположены точки, отвечающие составам основных ионов в изученных проявлениях минеральных вод. Хорошо видно, что в Авдеевском источнике преобладает  $\text{Na}^+$  над  $\text{Ca}^{2+}$ , тогда как в Межевьем, Остросопочном, Уссурском картина обратная. Слабоминерализованный источник Старошмаковский занимает промежуточное положение, в котором соотношение натрия и кальция примерно одинаково, в этом же поле располагаются и пресные подземные воды пос. Глазьевка. Следовательно, по соотношению основных катионов минеральные воды Авдеевского проявле-



**Рис. 6.** Соотношение основных ионов в водах района Шмаковского месторождения. 1 – пресные подземные воды (скв. П. Глазовка); 2 – углекислые минеральные воды; 3 – река Уссури; 4 – дождевая вода (п. Кировский); 5 – общая минерализация (TDS). На дочернем треугольнике соотношения основных анионов концентрация гидрокарбонат-иона уменьшена в 25 раз. Она принадлежит к гидрокарбонатно-натриевому (отношение  $Ca/Na = 0.4$ ), Остросопочного, Медвежьего, Уссурского – к кальциевому (отношение  $Ca/Na = 5.6-9.0$ ) и Старошмаковского – к смешанному (отношение  $Ca/Na = 0.8$ ) типам вод. Сопоставление дождевых и речных вод с углекислыми показывает, что в дождевые воды характеризуется крайне низким  $Ca/Na$  отношением – 0.04, речная вода имеет отношение  $Ca/Na = 1.9$ , а собственно углекислые минеральные воды (Медвежье, Остросопочный и Уссурский) характеризуются преимущественно кальциевым составом с соотношением  $Ca/Na$  до 9.0. Следовательно, в ряду дождевые воды – (речные, пресные подземные) – углекислые минеральные, в которых эффект разбавления другими типами вод достаточно низок (умеренно-минерализованные), происходит инверсия натрия на кальций. Подобная инверсия наблюдается в зоне активного водообмена, в случае открытости водной системы по отношению к углекислому газу, когда поступление кальция в воду из пород и минералов, значительно опережает остальные катионы (Шварцев, 1978, 1998; Крайнов, Швец, 1992; и др.).

Углекислые воды Авдеевского и Старошмаковского источников, как было показано выше, характеризуются тесной связью с поверхностными аллювиальными водами, расположенными в песчано-глинистых отложениях, по соотношению  $Ca/Na$  занимают промежуточное положение (Старошмаковский источник) или с преобладанием натрия над кальцием (Авдеевский источник).

По соотношению основных анионов все рассматриваемые воды принадлежат к гидрокарбонатному типу (табл. 1). На рис. 6 значение гидрокарбонат-иона показано вне масштаба (уменьшено в 25 раз). Видно, что в направлении от дождевых вод к речным, подземным – пресным и далее к минеральным углекислым водам происходит возрастание доли гидрокарбонат-иона.

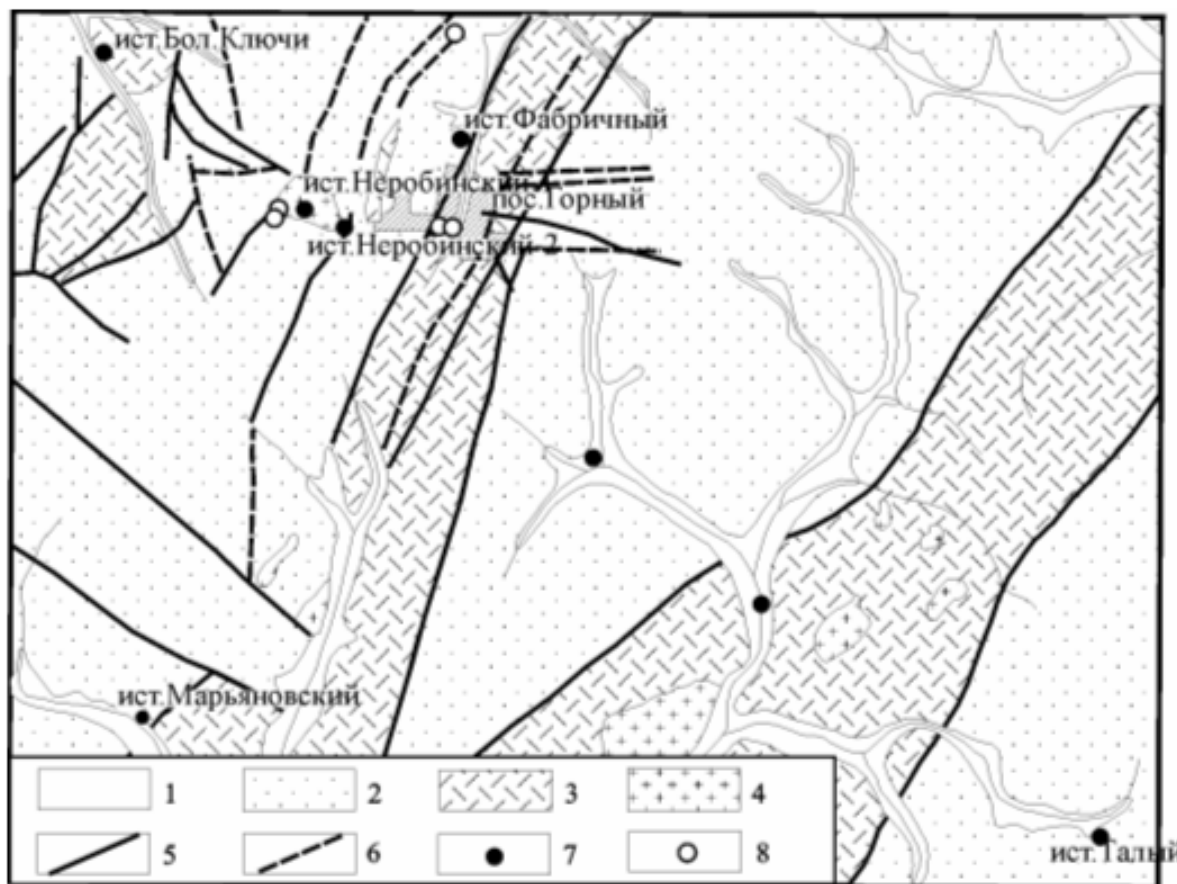
Как показал многолетний мониторинг над поведением основных ионов в углекислых водах их концентрации не испытывают ощутимых колебаний (Челноков, 1997; Чудаева, и др. 1999; Chudaev et al., 2001; Чудаев, Чудаева, 2001 ).

Различия в соотношениях основных ионов углекислых вод в изученных проявлениях во многом определяют уровни содержаний и характер распределения остальных элементов. Так, содержания Si, Fe, Zr, B, Li, Be, Ni в целом выше в углекислых водах, имеющих более высокую минерализацию (Медвежий, Остросопочный, Уссурский) по сравнению с Авдеевским проявлением, где она ниже. В то же время концентрация Cu и Zn выше в Авдеевском источнике. По содержанию Rb воды Остросопочного, Авдеевского и Старошмаковского превосходят Медвежий и Уссурский. В то же время картина по Sr обратная. Проявление Медвежье имеет самые высокие содержания Cs и U (табл. 1), что вполне объяснимо, если учесть, что этот источник локализован в приконтактной части гранитного массива. По концентрации Ba выделяются Остросопочный и Старошмаковский участки, где его содержание достигает 225 мкг/л, тогда как на



Медвежьем падает до 60 мкг/л, а на Уссурском до 46.1 мкг/л. Все это свидетельствует о том, что поведение элементов в углекислых водах на каждом участке контролируется содержанием гидрокарбонат-иона, типом вмещающих пород и степенью разбавления пресными водами. Естественно, уровень содержания практически всех элементов в дождевых, речных и подземных пресных водах ниже, чем в углекислых (табл. 1). Исключение составляет Al, концентрация которого в речных водах (250 мкг/л) выше чем в углекислых, а Ag, Cs, U приближаются к уровню углекислых.

Шегухинская группа. В геологическом строении района принимают участие породы палеозоя, мезозоя и кайнозоя различного возраста. Наиболее древними породами являются верхнепермские туфы кислого и основного составов, туфоалевролиты с прослоями туфопесчаников (Бурдэ, 1956). Триасовые отложения выходят на поверхность в долинах рек Марьяновка и Большие ключи и представлены разномерными песчаниками с прослоями гравелитов и конгломератов. Породы верхнего мела встречаются на правом берегу р. Кедровка и представлены интрузиями кислого и среднего составов (рис. 7). Четвертичные отложения имеют небольшую мощность и состоят из аллювиальных песков и галечников. В районе насчитывается 7 проявлений углекислых минеральных вод, приуроченных к разломам сбросового характера, имеющим генеральное направление на северо-восток. Дебит источников небольшой до – 0.5



**Рис. 7.** Геологическая схема и расположение источников углекислых вод Шегухинской группы (Чудаева и др. 1999). 1 – четвертичные аллювиальные отложения; 2 – терригенные отложения пермско-триасового возраста; 3 – эффузивно-осадочные породы перми; 4 – граниты, грано-диориты, диабазы различного возраста; 5 – разломы установленные; 6 – разломы предполагаемые; 7 – минеральные источники; 8 – пресные источники

л/сек. Все родники расположены в тальвеге ручьев, на склонах. Нами детально описаны составы для трех источников: Большой Ключ, Фабричный и Неробинский (Чудаева, и др., 1999; Чудаев и др., 2000; Chudaev et al., 2001, Чудаев и др., 2001). Кроме того, была отобрана проба пресной воды из колодца, используемого для питьевых целей в пос. Горное. Шетухинская группа, так же как и Шмаковская, связана с формированием одноименного крупного взброса и надвига – Шетухинского.

Воды опробованных источников являются слабокислыми с  $\text{pH} = 5.15-5.18$ . Электропроводность последовательно снижается от источника Большой Ключ ( $2056 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) до источника Неробинский ( $518 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). В ист. Фабричный значение электропроводности занимает промежуточное положение ( $1615 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Содержание основных компонентов приведено в табл. 1. На рис. 8 дан состав вод этой группы. По составу анионов все воды, включая пресные подземные, принадлежат к одному типу - гидрокарбонатному. Дождевые воды имеют смешанный состав. Содержание гидрокарбонат-иона максимальное в источнике Большой Ключ ( $1806 \text{ мг}/\text{л}$ ), минимальное в Неробинском –  $284 \text{ мг}/\text{л}$ . В пресной подземной воде концентрация  $\text{HCO}_3^-$  равна  $151.8$

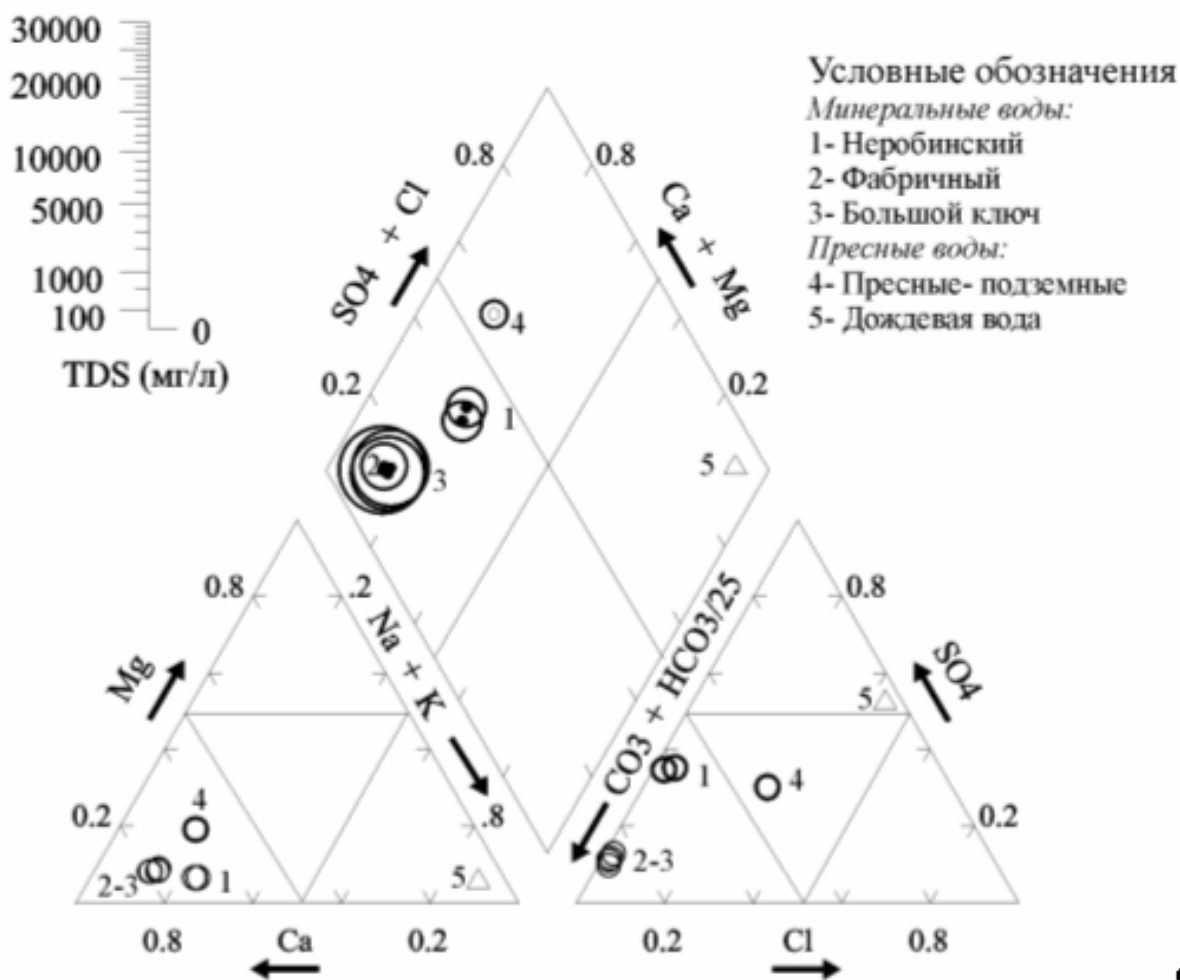


Рис. 8. Соотношение основных ионов в водах Шетухинской группы

мг/л. Содержание гидрокарбонат-иона последовательно увеличивается в ряду дождевая вода – пресная – минеральная. По соотношению основных катионов все минеральные воды попадают в поле кальциевых, включая и пресные, в которых уровень магния незначительно выше, чем в минеральных. Максимальная концентрация кальция характерна для источника Большой Ключ (415 мг/л), минимальная в источнике Неробинском (58.5 мг/л), что вполне объяснимо, если учесть, что этот источник имеет минерализацию, близкую к пресным водам. Источник Фабричный занимает промежуточное положение по концентрации кальция (309 мг/л) между Неробинским и Большой Ключ. В фоновых пресных водах содержание кальция равно 55.8 мг/л (табл. 1). В ряду дождевые воды – пресные подземные – углекислые минеральные (источники Большой ключ и Фабричный) происходит последовательное увеличение Ca/Na отношения (от 0.04 до 6.5). В Неробинском источнике это соотношение близко пресным водам.

Содержание других элементов и компонентов в рассматриваемых проявлениях углекислых вод различно, что отражает индивидуальные гидрогеохимические черты каждого из них. Хотя общая минерализация вод самая низкая в Неробинском источнике, концентрация многих элементов здесь значительно выше, чем в источниках Большой Ключ и Фабричный. Так, в Неробинском заметно повышены содержания Fe, Mn, Si, F, Al (до 2 г/л), Zn, As (158.7 мкг/л), Mo, Cd, Cs, Pb, (табл. 1). Это связано с проявлением сульфидной минерализации, развитой на водосборе. Разложение сульфидов в зоне гипергенеза приводит к заметному обогащению вод указанными элементами. Судя по набору элементов (Pb, Zn, As, Mo, Fe, Mn, и др.) и уровню их концентрации воды является относительно слабо окисленными (Колотов, 1992). Характерно, что для Неробинского источника отмечается самый высокий среди изученных углекислых вод положительный окислительно-восстановительный потенциал (403 мВ) и относительно низкий pH = 5.15. Наличие повышенных концентраций указанных элементов в водах может служить хорошим поисковым признаком для обнаружения на глубине сульфидных руд (Pb, Zn, Fe и др.). Для источника Большой Ключ заметно выше содержание В, Sr, и концентрация Li, Ba, U.

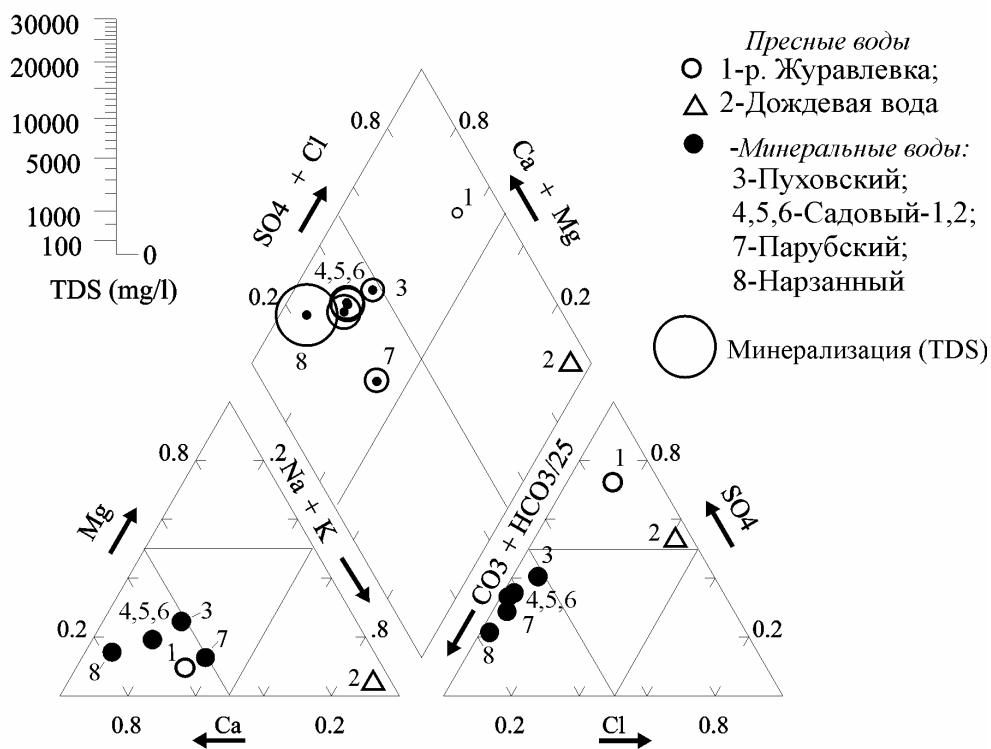
Анализ пресных грунтовых вод показал, что несмотря на более низкий уровень концентрации практически всех элементов по сравнению с минеральными, по содержаниям Cu, Mo, Zn, As, Ba, U они приближаются к минеральным.

### **2.1.2. Центральный Сихотэ-Алинь**

Как отмечалось выше, среди углекислых вод Центрального Сихотэ-Алиня были изучены воды Самаркинской и Ленинской групп, расположенных в Самаркинском аккреционном комплексе.

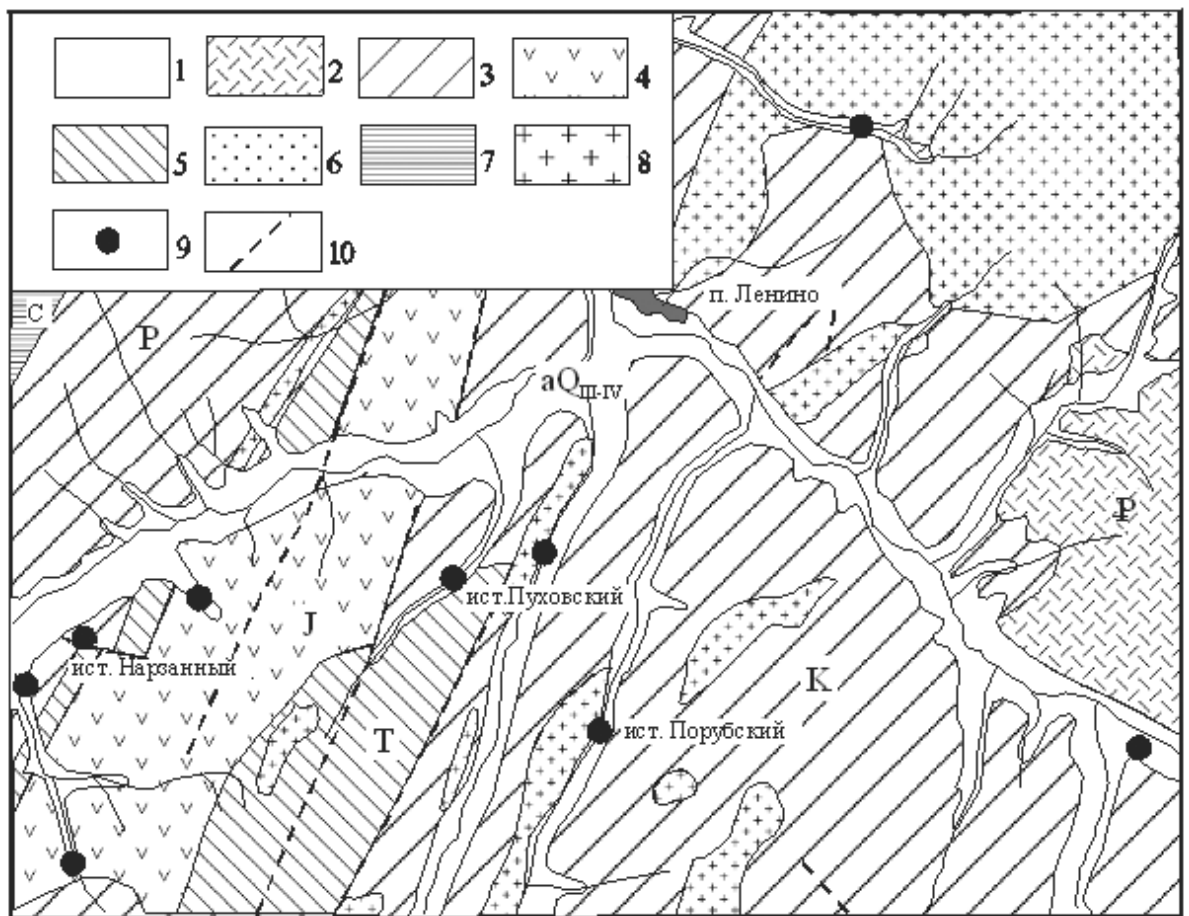
Самаркинская группа. Опробованы источники Садовый-1 и Садовый-2. В районе развиты преимущественно осадочные породы: кремни, известняки, песчаники и алевролиты (пермь-триас), а также юрско-нижнемеловые отложения самаркинской свиты, представленные алевро-

литами с обломками и линзами известняков, кремней, габброидов, песчаниками и туфами. На площади широко развиты нарушения надвиго-сбросового характера (Геологическая карта, 1986; Назаренко, 1987). Циркуляция вод осуществляется преимущественно в верхней трещиноватой зоне. Оба источника малобедебные, во втором отмечено содержание растворенного кислорода до 0.3 мг/л, что свидетельствует о влиянии близповерхностных вод. Температура вод варьирует в пределах 7.5-8.9. Воды слабокислые с pH = 5.3-5.7. Электропроводность вод невысокая – 608-672  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . На диаграмме состава (рис. 9) воды Садового источника попадают в поле гидрокарбонатно – кальциевых вод. Концентрация гидрокарбонат-иона невелика и составляет 405-434 мг/л. Соотношение Ca/Na равно 3.6. Отметим, что для вод реки Самарке (Журавлевка) оно равно 1.86, т.е. в целом картина повторяется, и здесь в ряду атмосферные осадки – речная вода – углекислая минеральная вода происходит увеличение доли кальция. По другим элементам опробованные воды соответствуют рассмотренным выше углекислым водам, имею-



**Рис. 9.** Соотношение основных ионов в водах Центрального Сихотэ-Алиня таким же уровнем гидрокарбонат-иона. Можно отметить несколько повышенное содержание в них Co (до 6.2 мг/л) и Cu (1.68 мг/л). В то же время уровень содержания Al в источниках значительно ниже, чем в р. Самарке (табл. 1).

Ленинская группа. Группа минеральных вод включает 7 источников: Парубский, Пуховский, Никитин, Нарзанный, Китайский, Быстрый, Средне-синанчинский (рис. 10).



**Рис. 10.** Схема расположения источников Ленинской группы. 1 – аллювиальные отложения; 2 – липариты, андезиты и их туфы палеогенового возраста; 3 – песчаники, конгломераты, углистые алевролиты мелового возраста; 4 – юрские эффузивно-осадочные породы (щелочные базальтоиды, спиллиты, алевролиты, аргиллиты); 5 – алевролиты и песчаники верхнетриасового возраста; 6 – туфогенные песчаники, алевролиты, сланцы пермского возраста; 7 – песчаники, сланцы, порфириды каменноугольного возраста; 8 – интрузивные породы различного состава и возраста; 9 – источники минеральных вод; 10 – разломы

Проявления минеральных вод расположены в зоне влияния крупнейшего на Сихотэ-Алине Центрального разлома. Район разбит многочисленными тектоническими нарушениями, которые являются оперяющими по отношению к Центральному разлому. Территория характеризуется блочным строением. Широко развиты взбросы и надвиги. Блоки сложены верхнетриасовыми и юрскими алевролитами, песчаниками, известняками и кремнистыми породами. На востоке района появляются кислые эффузивы и их туфы мелового возраста. Незначительные выходы верхнепермских отложений представлены слюдястыми песчаниками, туфопесчаниками и алевролитами. В районе располагаются небольшие тела интрузий диоритового состава, часто выветрелые (рис. 10).

Источники восходящие с дебитом 0.01л/сек. Минерализация углекислых вод < 1 г/л, за исключением Нарзанного (1.8 г/л). В ионном составе преобладают гидрокарбонат-ион, кальция и магний. Нами изучено три источника: Парубский, Пуховский и Нарзанный (Чудаева, и

др., 1999; Чудаев и др., 1999, 2000, 2001). Из трех источников только Нарзанный имел низкую температуру (5.8°C), Парубский и Пуховский характеризовались температурой воды > 10°C. Значения рН близки 4.07 для Парубского источника, 4.9 для Пуховского и 5.8 для Нарзанного. Электропроводность максимальная в Нарзанном – 1853  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , минимальная в Парубском – 113.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Для Пуховского эта величина равна 297  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (табл. 1). На диаграмме (рис. 9) все три источника располагаются преимущественно в поле кальциевых вод. Максимальное содержание кальция характерно для Нарзанного источника – 335 мг/л, минимальное для Парубского всего – 4.88 мг/л. Незначительная концентрация у Пуховского источника – 22.1 мг/л (табл. 1). Соотношение Ca/Na варьирует в широких пределах: в Нарзанном 10.7, в Пуховском 2.2 и в Парубском 1.5. По соотношению Ca/Mg Пуховской источник имеет значение 3.9, Парубский – 2 и Нарзанный – 5.2. По составу анионов воды гидрокарбонатные, и содержание гидрокарбонат-иона нарастает от Парубского (36.7 мг/л) к Нарзанному (1491.3 мг/л) Строго говоря, при том значении рН, которое наблюдается у Парубского источника, преобладающей формой становится угольная кислота, а не гидрокарбонат-ион (рис. 11) Пуховский источник занимает промежуточное положение и содержание  $\text{HCO}_3^-$  достигает здесь 155 мг/л.

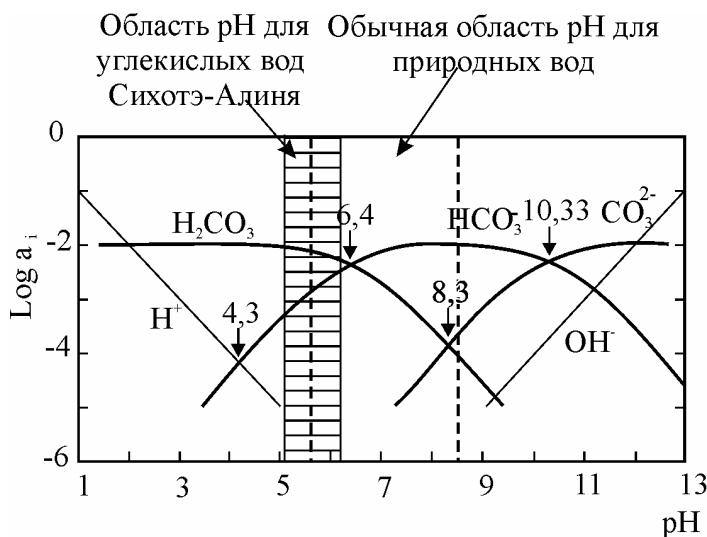


Рис. 11. Активность различных соединений в карбонатной системе как функция рН, при температуре 25°C по Дриверу (Drever, 1997)

Заметные различия между отдельными источниками Ленинской группы наблюдаются и в составе целого ряда элементов. Для Парубского источника с минимальной минерализацией и самым кислым рН отмечаются минимальные содержания Si, Fe, Mn, Zn, Ni, Rb, Cs, Sr, Ba, в то же время более высокие Al, Ga, Pb. Для Нарзанного высокоминерализованного источника характерны повышенные концентрации Fe, Mn, Li, Be, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, U и соответственно наименьшие содержания Al, Cr, Zn, As. Источник Пуховской занимает промежуточное положение, по одним компонентам он ближе к Парубскому, по другим – к Нарзанному (табл. 1).

Так, на относительно небольшом участке наблюдаются заметные вариации в содержании элементов. С одной стороны, уровень минерализации определяется количеством углекислого газа, поступающего в воду по трещинам, которые наиболее открыты в эффузивах основного состава. С другой – время контакта циркулирующих вод с вмещающими породами. Наконец, на содержание элементов в воде оказывает влияние наличие легко растворимых минералов. Нарзанный источник локализован преимущественно в пределах эффузивных пород с высокой степенью трещиноватости, содержащих скрытокристаллическую массу, неустойчивую в зоне гипергенеза. Парубский источник локализован в меловых осадочных породах, содержащих небольшие тела интрузивных пород. Пуховский в верхнетриасовых терригенных образованиях (рис. 10).

Следует отметить, что углекислые воды Центрального Сихотэ-Алиня, по классификации Г.С. Варганияна (1977), принадлежат к типам вод, связанными с крупными взбросами и надвигами.

### **2.1.3. Восточный Сихотэ-Алинь**

В этой группе изучены углекислые воды Нижних Лужков (Лужкинская группа) и месторождение Горноводное. Проявления этих вод расположены в пределах крупнейшего на Дальнем Востоке Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса – наложенной структуры мелового возраста, протягивающейся вдоль побережья Японского моря на север (рис. 1). В гидрогеологическом плане это Восточно-Сихотэ-Алинская гидрогеологическая провинция с характерными чертами гидрогеологии, присущими молодым вулканогенам (Кирюхин и др., 1989). Как отмечалось выше, для этой провинции характерны трещинные и поровые воды.

Лужковская группа. Источник и скважина, расположенные рядом, локализованы в пределах Лужковской вулcano-тектонической депрессии (Фремд, Рыбалко, 1972). Депрессия ограничена серией разломов, образующих в плане кольцо (рис. 12). В районе распространены нижне-меловые терригенные отложения – песчаники и алевролиты. Вулканогенные породы занимают основной объем данной территории и представлены риолитами, перлитами, дацитами, игнимбритами. Встречены небольшие экструзивные тела гранодиоритов и гранитов. Пробуренная недавно скважина вскрыла сверху вниз: пески с галькой и глинистые отложения мощностью около 5 метров и далее до глубины 60 метров. распространены витрокластические туфы кислого состава, различной степени трещиноватости (рис 13).

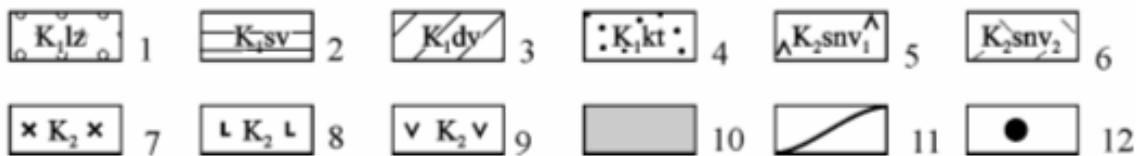
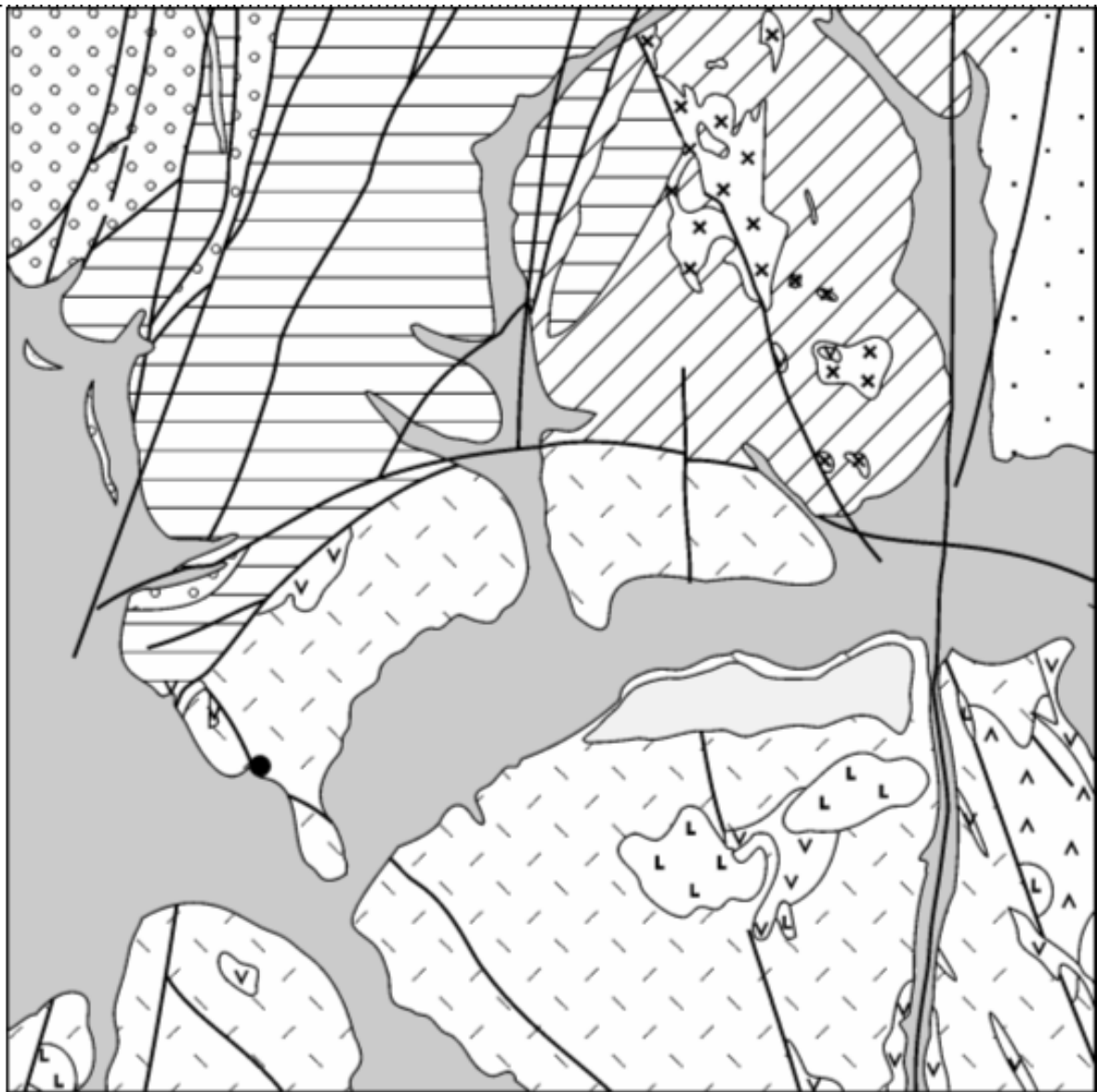


Рис. 12. Геологическая схема (Геологическая карта, 1986) территории Нижние Лужки.

1 – Лужкинская свита, песчаники конгломераты; 2 – Светловодническая свита, чередование песчаников и алевролитов; 3 – Диднинская свита, алевролиты; 4 – Канталевская свита, песчаники; 5 – Сосновская свита, туфы и игнимбриты; 6 – Сосновская свита, нижняя подсвита, туфы игнимбриты, риолиты; 7 – гранодиориты; 8 – андезито-базальты; 9 – риолиты; 10 – аллювиальные отложения; 11 – разломы; 12 – минеральные источники



Возраст	Глубина, м	Литологический состав	Краткое описание	Вторичные минералы
Q	1		Растительный торф	
	2,5		Пески с галькой Ø 15-20 мм	
			Глинистые отложения с обломками эффузивных пород	
	5 м		Песок серый с галькой	
K <sub>2</sub> рг	14		Витро-литокристалловый туф кислого состава. Обломки вулканического стекла, фельзита, кварца, полевого шпата	Иллит и смектит по вулканическому стеклу. Незначительное количество вторичного карбоната.
			Щебень, дресва, обломки шуфов кислого состава	
	20		Глинистые породы	Иллит и смектит по вулканическому стеклу. Незначительное количество вторичного карбоната и калиевого полевого шпата
	22		Глинистые породы	
	27		Литокристалловый туф кислого состава, измененный	
60 м		Фельзит с микроаплитовой структурой, трещиноватый к подошве монолитный		

Рис. 13. Литологический разрез по скв. 5. Нижне-Лужковское проявление углекислых вод. Составил О.В. Чудаев, по материалам А.Н. Челнокова

Породы претерпели вторичные изменения. Среди вторичных минералов преобладают глинистые минералы, карбонаты, калиевый полевой шпат и кварц. Данные химического анализа пород показывают, что сверху вниз по разрезу происходит увеличение  $\text{SiO}_2$  от 75.4% до 77.55%,  $\text{K}_2\text{O}$  от 2.72 до 4.44% и уменьшение  $\text{Na}_2\text{O}$  от 3.06% до 0.88%. Это связано с увеличением доли вторичного кварца и вторичного калиевого полевого шпата, возникновение которого связано с гидротермальным преобразованием пород в более раннюю стадию.

Согласно структурной классификации углекислых вод Г.С. Вартамяна (1977), данные воды могут быть отнесены к типам углекислых, формирующихся в зонах кольцевых сбросов. Учи-

тывая широкое развитие вулcano-тектонических структур (кальдер проседания и т.д.), более точным определением, на наш взгляд, было бы следующее: углекислые воды вулcano-тектонических структур.

Нами опробованы источник и скважина 5, расположенные рядом с друг другом. Воды источника имеют температуру 13.9°C, характеризуются pH = 5.72 и электропроводностью 1156  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Гидрокарбонат-иона содержится 853.4 мг/л. Отмечается небольшое количество растворенного кислорода – 0.3 мг/л, что свидетельствует о разбавлении грунтовых вод близповерхностными. Электропроводность в скважине 5 значительно выше (2450  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), чем в источнике. Также вдвое выше содержание  $\text{HCO}_3^-$  -1638 мг/л. Это свидетельствует о том, что воды источника в значительной степени отражают самую верхнюю часть зоны активного водообмена (над возможным водоупором).

По составу катионов воды характеризуются преобладанием кальция. На рис. 14 видно, что, при достаточно высокой концентрации натрия (отношение Ca/Na = 1.9) это отношение в углекислых водах данной группы и речной воде (р. Павловка) близки, что отражает сходство состава пород водосбора, где преобладают кислые туфы. Характерно низкое содержание магния в углекислых водах. Отношение Ca/Mg в источнике, скважине и речной воде близки и примерно равны 6-7. Среди анионов преобладает гидрокарбонат-ион, т.е. воды гидрокарбонатные (рис. 14). Отличительной особенностью данных вод от рассмотренных выше является крайне низкое содержание сульфат-иона (<0.3 мг/л, табл.1).

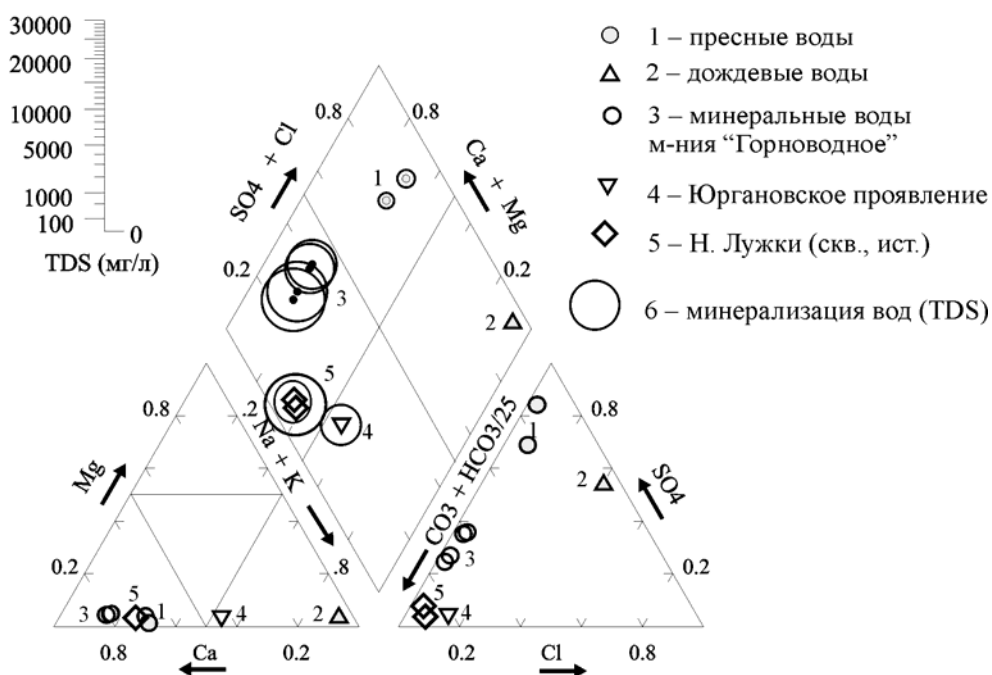


Рис. 14. Соотношение основных ионов в водах Восточного Сихотэ-Алиня (Н. Лужки, Горноводное)

Содержания остальных элементов в основном определяется их уровнем в окружающих породах (таблица 1). Можно отметить, высокие содержания (в мкг/л) В(220), Li (4300), Be (6.5), Ga (24), Ge (6.2), Sr (3600), Ba (790), Pd (1.2, табл. 1).

Горноводненская группа углекислых вод располагается в пределах Ольгинской вулканотектонической структуры, заполненной эффузивными породами верхнего мела (Фремд, Рыбалко, 1972). Район довольно хорошо изучен в гидрогеологическом плане благодаря целенаправленным работам проведенным Гидрогеологической экспедицией Приморгеолкома (Челноков, 1997).

Наиболее древние отложения представлены верхнемеловыми эффузивными образованиями, прорванными интрузиями гранитов и дайками андезитов, риолитов, риодацитов, фельзитов и гранит-порфиоров. В пределах Приморской серии выделяются отдельные пачки. Нижняя выходит на поверхность в южной части района и прослеживается узкой полосой вдоль долины р. Солонцовая. Пачка представлена игнимбритами и туфолавами. Верхняя пачка выходит на водоразделах и состоит из риолитов и их туфов. Мощность пачки около 350м. Меловые породы перекрываются маломощным чехлом четвертичных отложений. В долине р. Солонцовая аллювиальные отложения 7-10 м мощности, представленные сортированными галечниками и валунами с песчаным и песчано-суглинистым заполнителем. Район характеризуется наличием многочисленных тектонических нарушений различной направленности. К системе нарушений с-з простирания приурочена Солонцовая вулкано-магматическая структура, являющаяся частью Ольгинской вулканотектонической структуры, в которой наиболее раздробленной и проницаемой является периферическая часть. Субмеридиональные и с-в нарушения контролируют долины рек Солонцовая и Корейская. Вероятно, эти разломы испытали постмагматическую активизацию, что привело к образованию зоны разуплотнения, которая наблюдается вдоль р. Солонцовая. Максимальная ширина зоны дробления (до 300 м) отмечается в пос. Горноводное.

Схемы расположения разведочных скважин (рис. 15), а также геологические разрезы позволяют судить о гидрогеологических условиях залегания вод в районе месторождения. На территории выделяются пресные и минеральные подземные воды, находящиеся в тесной динамической взаимосвязи: подземные воды, приуроченные к делювиально-пролювиальным четвертичным отложениям; аллювиальный четвертичный водоносный горизонт; воды верхней трещиноватой зоны и зон тектонических нарушений пород верхнего мела.

Воды четвертичных делювиально-пролювиальных отложений распространены локально и приурочены к прослоям дресвы с песком. Мощность отложений незначительна – до 1.5 м. Разгрузка в виде родников идет в понижения рельефа с дебитом до 0.3 л/сек. Воды низкоминерализованные- гидрокарбонатно-кальциевые.

Месторождение Горноводное  
Центральный участок

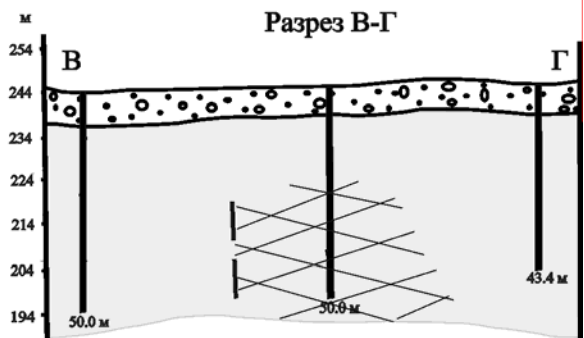
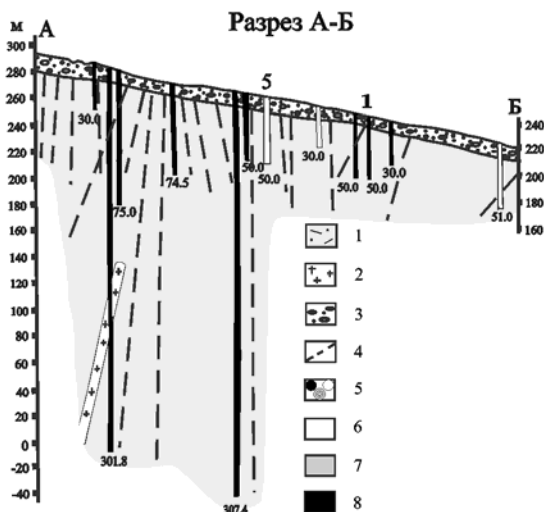
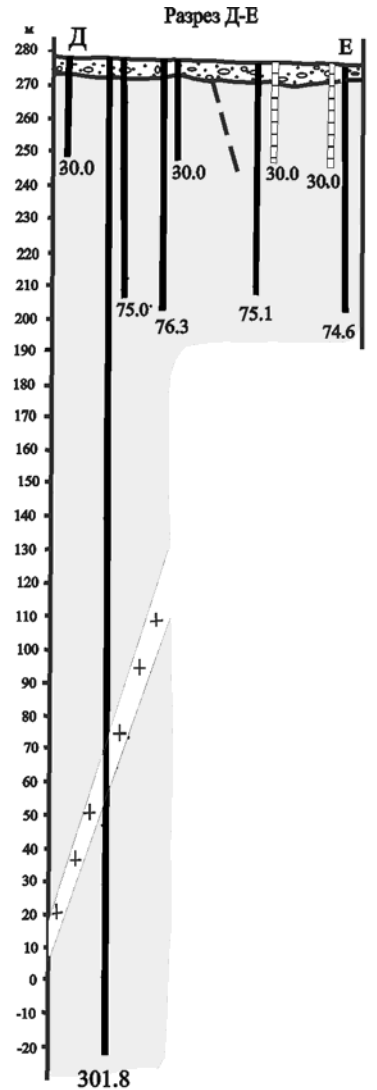
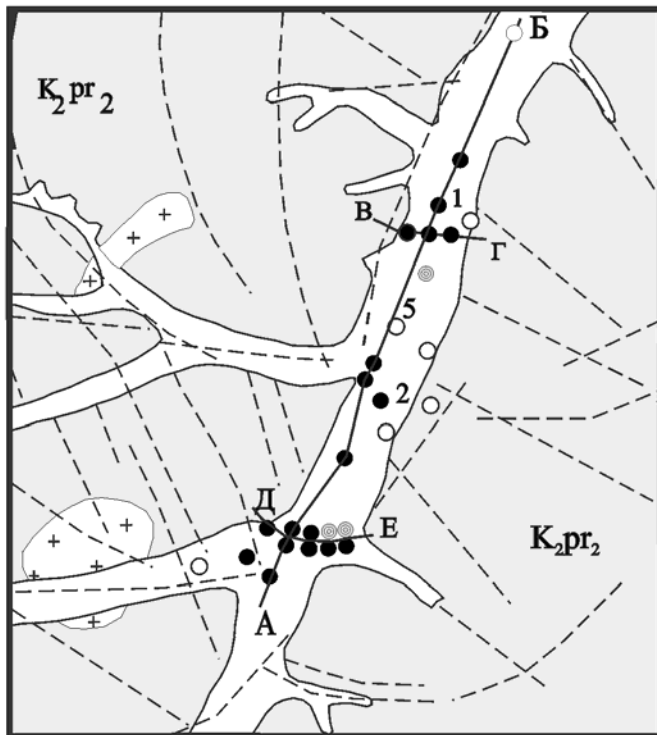


Рис. 15. Схема расположения скважин на центральном участке месторождения Горноводное (Чудаева, и др., 1999). 1 – четвертичные аллювиальные отложения; 2 – породы верхней трещиноватой зоны и зон тектонического дробления верхнего мела. Туфы, туфолавы; 3 – гранитоиды; 4 – разломы; 5 – зона тектонического дробления; 6-8 – гидрогеологические скважины; градиент минерализации: 6 – менее 0.5 г/л; 7 – 0.5-1 г/л; 8 – более 1 г/л

Воды четвертичных аллювиальных отложений низкой минерализации являются безнапорными, имеют хорошую гидравлическую связь с реками Минеральная, Солонцовая и Корейская. Дебиты скважин, вскрывающие эти воды, от 0.2-1.5 л/сек. Воды трещиноватой зоны эффузивов в долинах рек развиты до 40 м, на водоразделах до 60 м. Ниже воды связаны с разломной тектоникой.

Детальные гидрогеологические работы, проведенные на рассматриваемой площади (Челноков, 1997), показали, что проявления углекислых вод имеют очаговую структуру. Выделяются четыре в различной степени взаимосвязанных участка: Центральный, Северный, Южный и Юргановский. В естественных условиях разгрузка минеральных вод проявляется в незначительном объеме и только на Центральном участке. Дебит родника составляет десятые доли литра в секунду. Водообильность пород увеличивается с глубиной, максимальной производительностью обладают скважины глубиной более 50 м, вскрывающие зоны трещиноватости, связанные с разломами.

Воды углекислые с минерализацией до 3.1 г/л, по составу гидрокарбонатно – кальциевые, магний-кальциевые, натрий-кальциевые (Челноков, 1997). Насыщенность углекислым газом меняется от участка к участку. Максимальная концентрация свободной углекислоты отмечена в скважинах Центрального и Южного участков – до 2.9 мг/л. Глубина изучения месторождения не превышала 300 м. Из приведенных на рис. 15 скважин нами были изучены скважины 1, 2 на Центральном участке, юргановская скважина и скважина с пресной водой, используемой для питьевых целей. Скважина 1, изливающаяся с расходом воды до 0.7 л/сек. Химический состав вод довольно стабильный. В воде этой скважины встречены значительные концентрации растворенного CO<sub>2</sub>. Скважина 2, воды которой использует больница, содержит значительное количество растворенной газовой фазы в виде CO<sub>2</sub>.

На рис. 14 видно, что по составу основных катионов воды кальциевые, за исключением скважины, расположенной на Юргановском участке, где воды натриево-кальциевые. По составу анионов воды гидрокарбонатные. Соответственно, концентрация гидрокарбонат-иона возрастает от дождевых к грунтовым – пресным, углекислым минеральным (скважины 1 и 2). В этом же направлении возрастает и минерализация. Особняком стоит Юргановский участок. Как отмечает А.Н. Челноков (1997), минеральные подземные воды Юргановского участка развиты только в разломных зонах, и водная составляющая во многом зависит от атмосферных осадков. Учитывая преимущественно натриевый состав дождевых вод, можно предположить, что состав минеральных вод юргановского участка будет больше натриевый, что соответствует анализам вод этого участка.

Среди остальных элементов в углекислых водах месторождения "Горноводное" отметим высокие концентрации, по сравнению с другими углекислыми водами, В, Li, Be, Ga, Ge, Sr, Mo, Cs и др. ( табл. 1). Для вод Юргановского участка, находящегося в стороне от основных эксплуатируемых скважин, характерны более высокие содержания F, Li, Cu, чем в углекислых водах.

Заканчивая описание углекислых вод Сихотэ-Алиня, можно отметить, что они являются типичными представителями углекислых вод гидрокарбонатно – кальциевого состава, форми-

рующихся в горно-складчатых областях. По структурной приуроченности они подразделяются на два типа. Воды Западного и Центрального Сихотэ-Алиня формируются в зонах развития крупных взбросов и надвигов, воды Восточного Сихотэ-Алиня приурочены к вулканотектоническим структурам, сформированным в зонах растяжения в меловое время.

Все углекислые воды относятся к трещинно-жильному типу и формируются в зоне активного водообмена. Максимальная глубина циркуляции вод – первые сотни метров -отмечена для Горноводненского месторождения. Существующее разнообразие углекислых вод определяется составом вмещающих пород, длительностью контакта вод с породами, степенью насыщения воды углекислым газом.

Рассмотрим подробнее условия формирования химического состава изученных углекислых вод.

#### **2.1.4. Основные черты сходства и различия химического состава углекислых вод**

Как отмечалось выше, каждая из выбранных групп углекислых вод имеет специфические геохимические черты, отражающие конкретные физико-географические и геологические условия их локализации.

##### *2.1.4.1 Основные ионы*

На сводной диаграмме Са-Mg-(Na+K), видно (рис. 16), что углекислые воды собственно Шмаковского месторождения имеют относительно большую долю магния, чем воды месторождения Горноводное и Нижние Лужки. Шетухинская, Самаркинская и Ленинская группы занимают промежуточное положение по этому показателю. Особенно наглядно это видно, если из каждой группы взять источники с максимальной концентрацией и поместить их на гистограмму (рис. 17). Подобное различие по магнию вполне объяснимо, если учесть, что Горноводненская и Нижне- Лужкинская группы располагаются в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, сложенного эффузивными породами, преимущественно риолитового и дацитового составов, в которых содержание магния не превышает 1% (табл. 2-4). Уменьшение доли магния с запада на восток Сихотэ-Алиня компенсируется

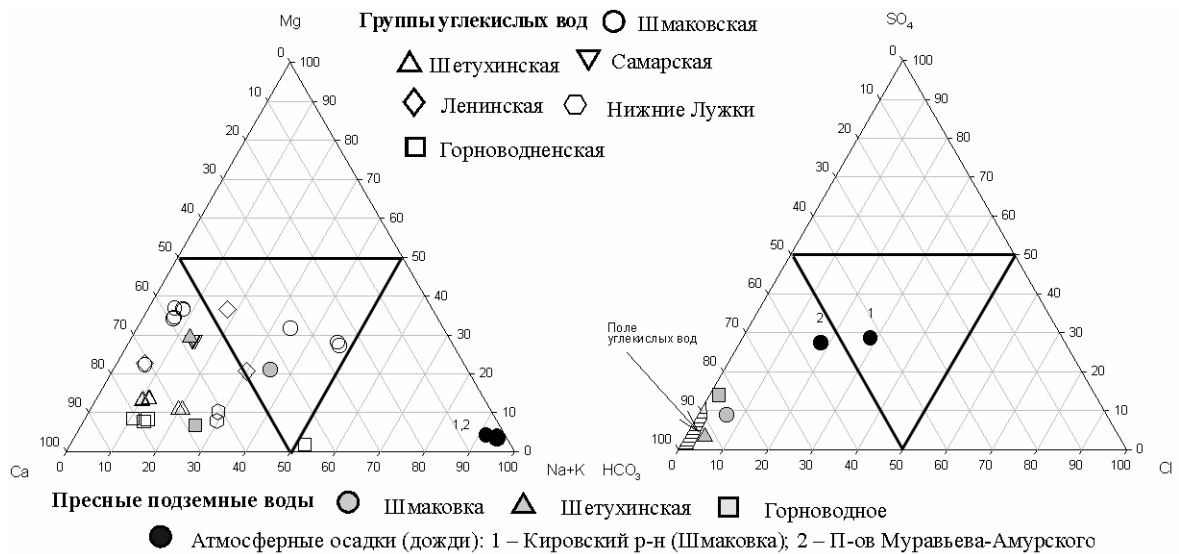


Рис. 16. Сводная диаграмма состава по основным ионам изученных углекислых вод Приморья

Таблица 2

Химический состав пород Шмаковского месторождения

Компоненты	1	2	Гл-2	Гл-4	Гл-5	Гл-6
SiO <sub>2</sub>	75,58	76,00	16,95	49,43	52,26	67,82
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,19	0,14	0,32	0,68	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,34	12,72	1,28	6,84	13,07	13,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	0,74	1,15	0,67	1,94	0,08
FeO	0,76	0,87	0,35	2,49	3,94	3,04
MnO	0,02	0,01	0,04	0,03	0,06	0,01
MgO	0,20	0,09	14,74	21,43	12,18	2,58
CaO	0,64	0,36	31,50	13,79	6,63	5,10
Na <sub>2</sub> O	3,80	3,83	0,22	0,36	1,94	1,59
K <sub>2</sub> O	4,66	4,66	0,65	0,81	2,27	4,62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,01	0,00	0,15	0,20	0,20
H <sub>2</sub> O-	0,99	0,57	0,00	0,00		0,00
H <sub>2</sub> O+			6,33	3,17	2,98	0,87
CO <sub>2</sub>			25,96		1,21	
СУММА	99,74	100,0	99,31	99,49	99,36	99,73

1, 2 – граниты (данные М.Д. Рязанцевой), Гл-2 – скарнированный известняк, Гл-4 – скарн, Гл-5 – монзонит, Гл-6 – сиенит. Аналитик С.П. Славкина (ДВГИ ДВО РАН).

Таблица 3

Химический состав пород участка Нижние Лужки

Компоненты	НЛ-1	НЛ-4	НЛ-5	НЛ-6
SiO <sub>2</sub>	75,44	75,05	79,12	79,57
TiO <sub>2</sub>	0,17	0,18	0,18	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,82	13,42	12,18	11,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,18	0,00	0,12
FeO	2,08	1,35	1,03	0,53
MnO	0,07	0,06	0,04	0,00
MgO	0,43	0,53	0,79	1,01
CaO	0,60	1,63	0,00	0,50
Na <sub>2</sub> O	3,06	1,83	0,84	0,32
K <sub>2</sub> O	3,90	2,89	3,26	3,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24	0,20	0,23	0,23
H <sub>2</sub> O-	0,10	0,50	0,00	0,10
H <sub>2</sub> O+	1,21	1,88	2,09	2,63
СУММА	100,12	99,70	99,76	100,11

НЛ-1, НЛ-4 кислый туф; НЛ-4, НЛ-6 фельзит. Аналитик С.П. Славкина (ДВГИ ДВО РАН).

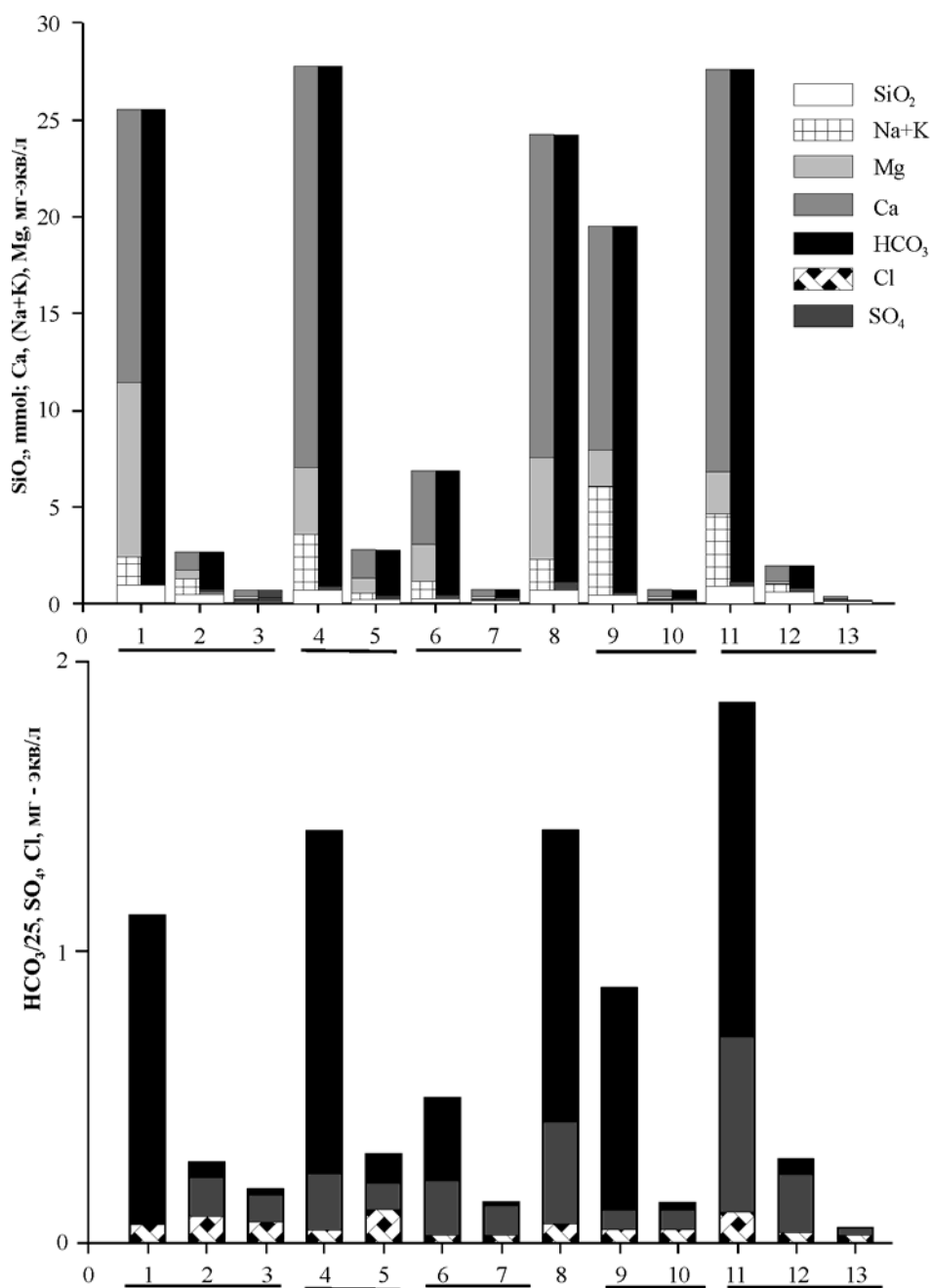
Таблица 4

Химический состав пород месторождения Горноводное

Компоненты	ГЧ-1	ГЧ-2	ГЧ-3
SiO <sub>2</sub>	72,11	72,30	72,30
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,11	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,25	13,08	12,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	1,80	1,14
FeO	1,23	1,97	4,37
MnO	0,03	0,01	0,02
MgO	0,50	0,10	0,60
CaO	0,60	0,57	0,59
Na <sub>2</sub> O	0,84	0,70	0,70
K <sub>2</sub> O	4,45	4,59	3,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	0,26	0,31
H <sub>2</sub> O-	0,20	0,20	0,40
H <sub>2</sub> O+	1,34	1,65	0,90
СУММА	99,75	99,56	100,05

ГЧ-1, ГЧ-2, ГЧ-3 кислые туфы. Аналитик С.П. Славкина (ДВГИ ДВО РАН).

возрастанием доли натрия и калия. В составе пород Шмаковского участка, как отмечалось выше, распространены граниты, сиениты, скарнированные известняки и мрамора, химические составы которых приведены в табл. 2. На рис. 17 видно, что концентрация магния в породах Шмаковского месторождения превышает 10%. Вариации по Na+K для этой группы связаны с разнообразием состава дренируемых пород, максимальное содер-



**Рис. 17.** Соотношение основных ионов в углекислых, пресных грунтовых и речных водах Сихотэ-Алиня. 1 – Шмаковская группа (ист. Медвежий-2); 2 – пресные подземные воды (п. Глазьевка), 3 – р. Усури; 4 – Шетухинская группа (ист. Б. Ключ); 5 – Пресные подземные воды (п. Горное); 6 – Самаркинская группа (ист. Садовый); 7 – р. Журавлевка (Самарка); 8 – Ленинская группа (ист. Нарзанный); 9 – Н. Лужки (скв.); 10 – р. Павловка; 11 – месторождение Горноводное (скв. 2); 12 – пресные подземные воды (скв.); 13 – дождевые воды

жание может достигать 8%, а минимальное – десятых долей процента (табл. 2). В тоже время концентрация натрия и калия в туфах и эффузивных породах проявлений Н. Лужки и Горноводное варьирует в достаточно устойчивых пределах (4-7%). Концентрация хлор-иона в углекислых водах практически не меняется на всем профиле с запада на восток Сихотэ-Алиня (рис. 17). Содержания хлор-иона в грунтовых и речных водах также мало чем различаются. Фактически хлор ведет себя вполне инертно в изученных водах. Рассматривая изменение содержания



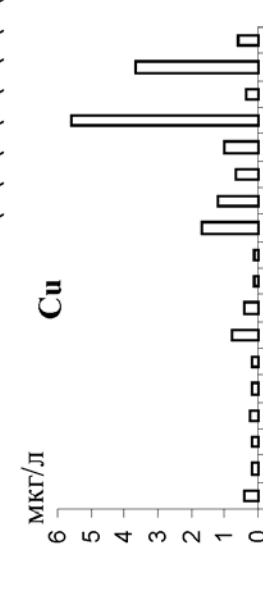
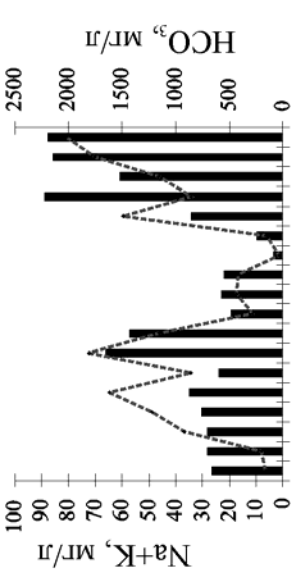
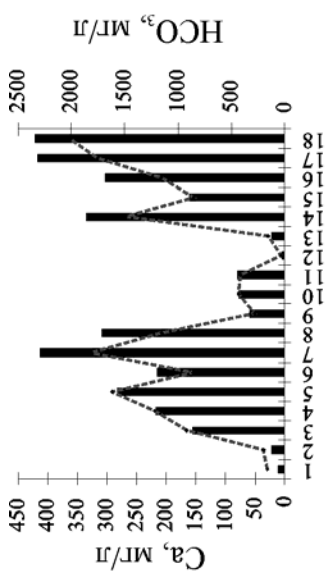
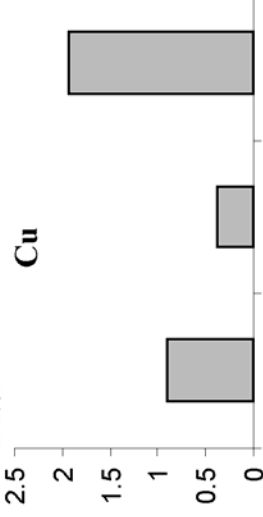
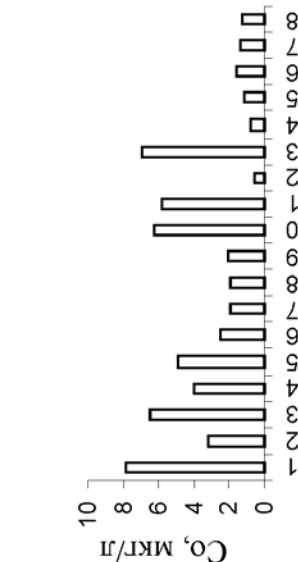
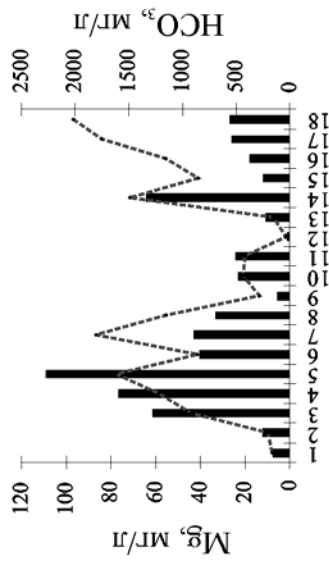
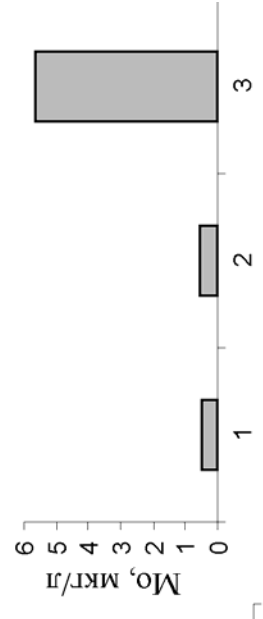
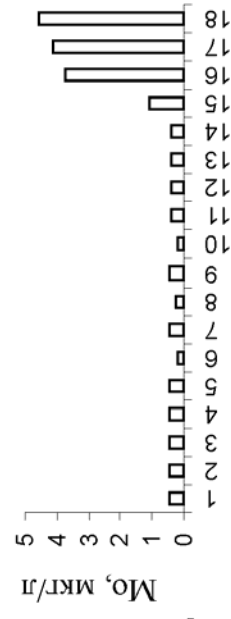
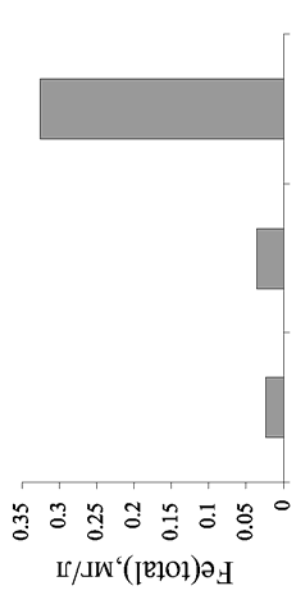
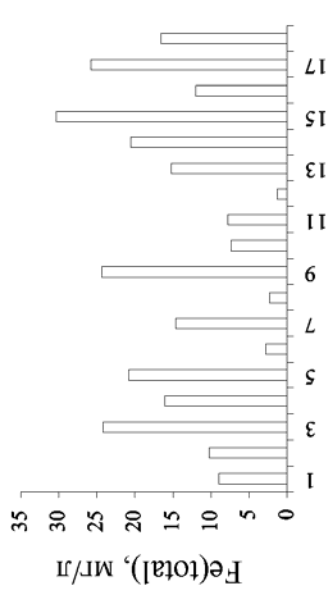
сульфат-иона, можно отметить тенденцию к его возрастанию с запада на восток Сихотэ-Алиня (рис. 17).

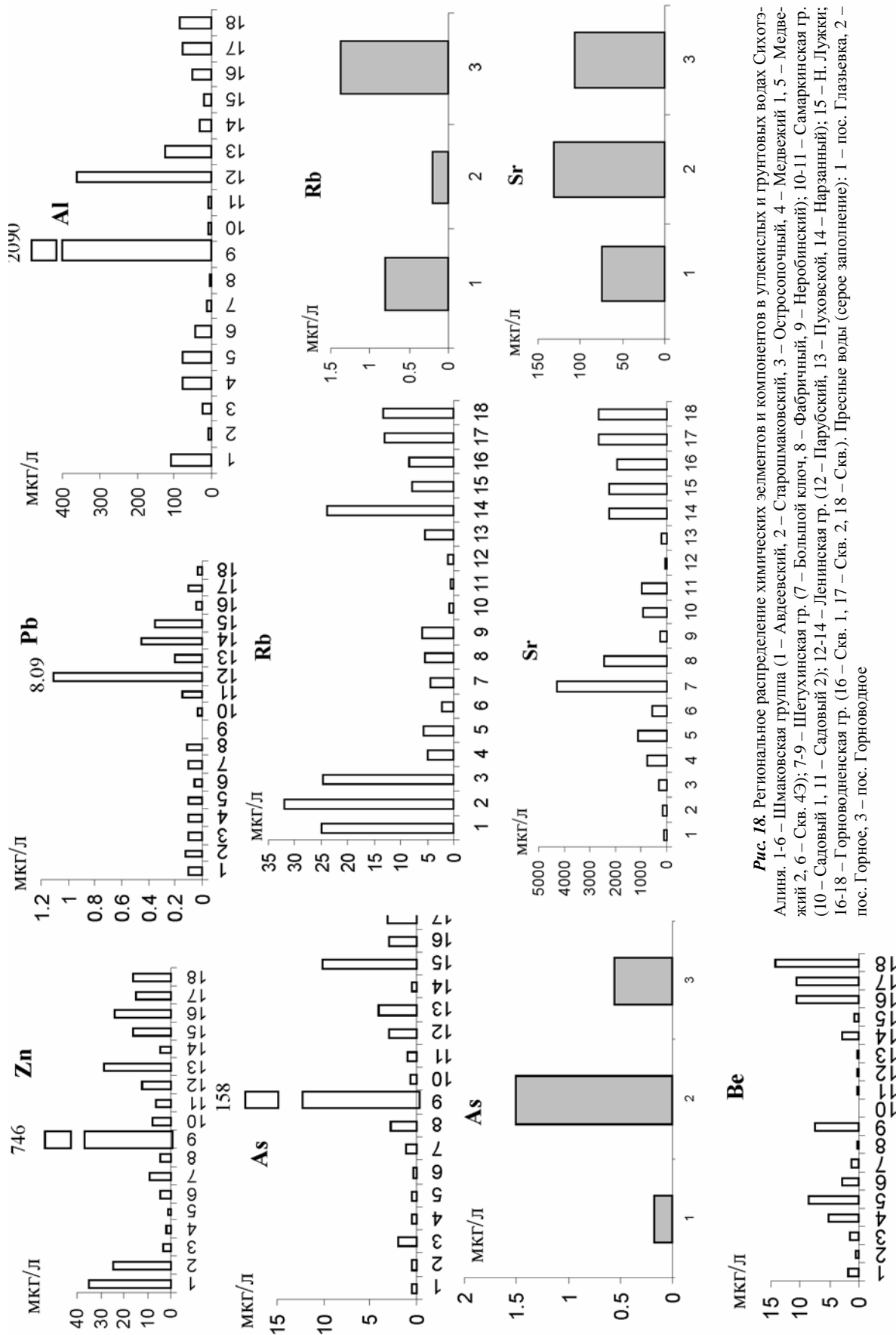
Рассматривая в целом эволюцию состава вод по основным ионам от дождевых к подземным пресным и далее углекислым минеральным, можно отметить возрастание концентрации кальция, что является естественным процессом для зоны гипергенеза в зоне активного водообмена (Шварцев, 1998). Обогащение подземных вод кальцием происходит за счет вымывания его из Са-содержащих минералов вмещающих пород, которые при данных условиях являются неустойчивыми и одними из первых растворяются в зоне гипергенеза. На сводной диаграмме  $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Cl}$  видно, что дождевые воды характеризуются смешанным составом анионов, а в подземных доминирует гидрокарбонат-ион. По увеличению содержания гидрокарбонат иона воды располагаются в ряд: дождевые, пресные грунтовые, минеральные углекислые. В целом рассматриваемая схема соответствует общей направленности эволюции подземных вод горных областей (Шварцев, 1978, 1998; Пиннекер, 1977; Зайцев, 1986; Кирюхин и др. 1989; Крайнов, Швец, 1992).

Уровни концентраций основных катионов во многом зависят от содержания гидрокарбонат-иона. На рис. 18 приведены гистограммы абсолютных содержаний основных катионов и здесь же помещены кривые содержаний  $\text{HCO}_3^-$ . Видно, что существует положительная корреляция между концентрациями основных катионов и  $\text{HCO}_3^-$ .

На рис. 19 показана зависимость минерализации от содержания гидрокарбонат-иона и рН. Увеличение гидрокарбонат-иона приводит к возрастанию (по экспоненте) рН. Подобная связь обнаруживается между рН и основными катионами (рис. 19). Фактически количество гидрокарбонат –иона контролирует рН раствора и концентрации основных и некоторых других катионов. Суть этого процесса подробно рассмотрена в работах С.Л. Шварцева (1978, 1998), Р.С. Крайнова и В.М. Швеца (1992). Увеличение минерализации и одновременно рН в обычных грунтовых водах С.Л. Шварцев (1998) склонен объяснять действием двух факторов: увеличение концентрации гидрокарбонат-иона и уменьшение парциального давления  $\text{CO}_2$ . В случае углекислых минеральных вод, когда в систему в избытке поставляется углекислый газ, второй фактор, отмеченный С.Л. Шварцевым, работает в обратном направлении, т. е. увеличение гидрокарбонат иона и парциального давления приводит к увеличению минерализации (рис.20).

Таким образом, уровни содержаний рассмотренных выше элементов и их поведение во многом зависят от поступления в водную систему углекислого газа, который взаимодействует с водой по реакции:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ . Возникающий при этой реакции гидрокарбонат-ион, является устойчивым при  $\text{pH} > 4$  (рис. 11). Гидроксильная группа  $\text{OH}^-$  выполняет нейтрализующую





**Рис. 18.** Региональное распределение химических элементов и компонентов в углекислых и грунтовых водах Сихотэ-Алиня. 1-6 – Шмаковская группа (1 – Авдеевский, 2 – Старошмаковский, 3 – Остроропный, 4 – Медвежий 1, 5 – Медвежий 2, 6 – Скв. 4Э); 7-9 – Шегухинская гр. (7 – Большой ключ, 8 – Фабричный, 9 – Неробинский); 10-11 – Самаркинская гр. (10 – Садовый 1, 11 – Садовый 2); 12-14 – Ленинская гр. (12 – Парубский, 13 – Пуховской, 14 – Нарзанный); 15 – Н. Лужки; 16-18 – Горноводненская гр. (16 – Скв. 1, 17 – Скв. 2, 18 – Скв.). Пресные воды (серое заполнение): 1 – пос. Глазьева, 2 – пос. Горное, 3 – пос. Горноводно

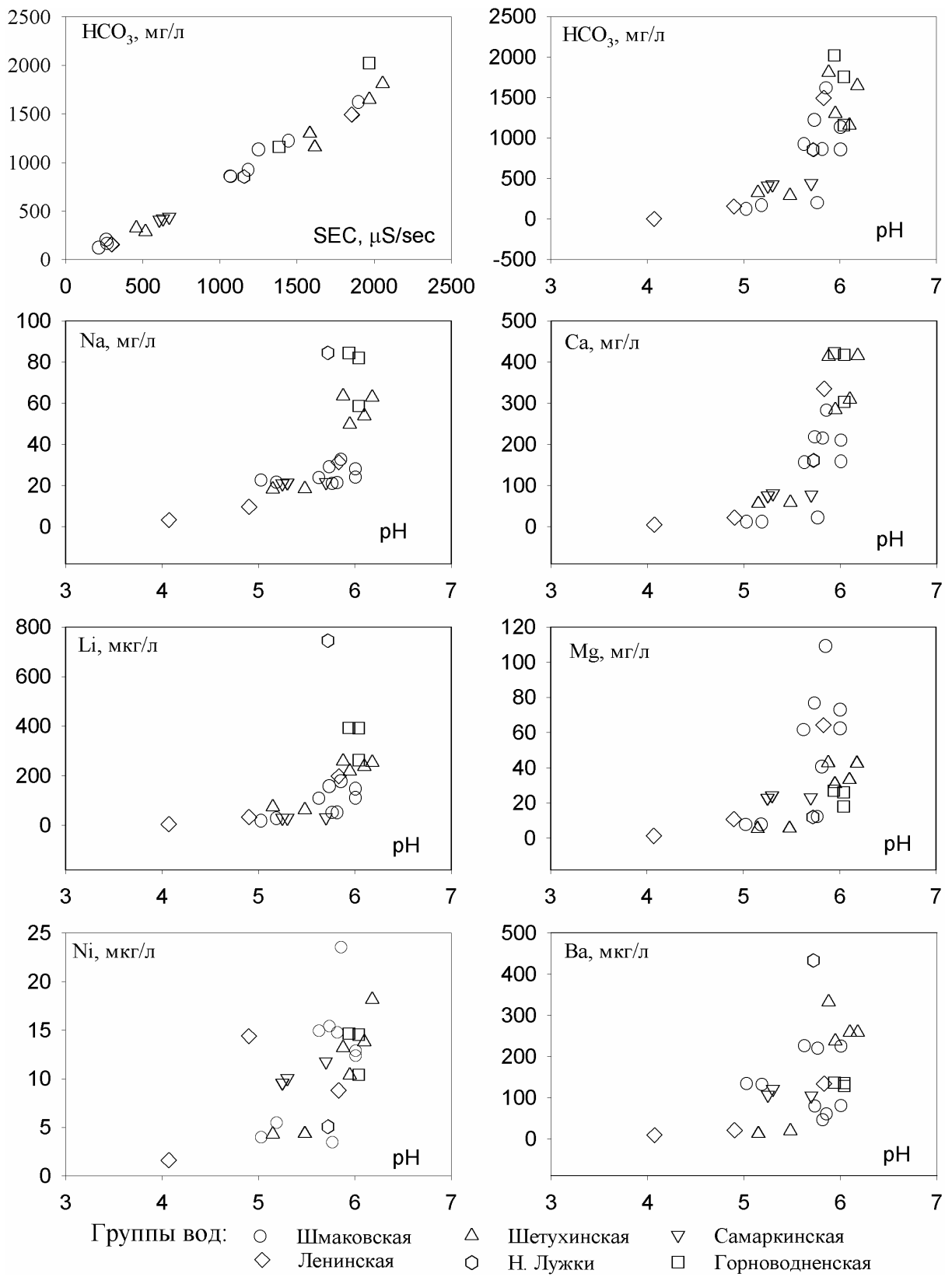
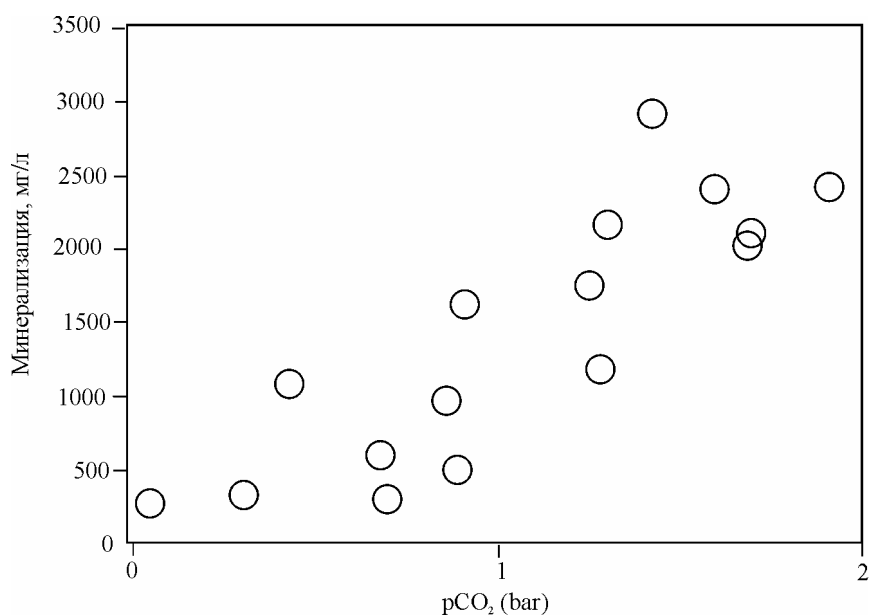


Рис.19. Зависимости между рН и химическими элементами в углекислых водах Сихотэ-Алиния



**Рис. 20.** Зависимость между парциальным давлением углекислого газа и минерализацией в углекислых водах Приморья

роль в данной системе. Так как состав атмосферных осадков на изученной территории достаточно близок, то соотношение основных катионов во многом определяется составом водовмещающих пород, что хорошо видно на примере Шмаковского и Горноводненского месторождений. Резкое превалирование кальция в водах обусловлено относительно быстрой скоростью растворения минералов, содержащих кальций в присутствии значительного количества гидрокарбонат-иона. Даже в системе, закрытой по CO<sub>2</sub>, грунтовые воды, циркулирующие в основных изверженных породах, песчаниках аркозового и грауваккового составов, сланцах, гнейсах, в большей степени являются кальциевыми, и только кислые породы и глинистые сланцы дают натриевый тип вод (Brownlow, 1996). Из рассмотренного состава водовмещающих пород только граниты Шмаковского месторождения могли увеличить долю натрия в водах, но агрессивный характер углекислых вод по отношению к альбиту, а также наличие в разрезе пород, содержащих кальций и относительная высокая скорость водообмена привели к формированию вод кальциевого состава. Использование программного продукта Селектор-С позволило рассчитать примерное количественное соотношение гранита и известняка на водосборе Шмаковского месторождения (Чудаев, Чудаева, 2001). В качестве исходной воды была взята дождевая вода (район п. Кировский), которая последовательно проходила три резервуара: с углекислым газом при парциальном давлении один бар, и два резервуара с гранитом и известняком, взятыми в разных количественных соотношениях. Наибольшее соответствие составу углекислых вод проявления Медвежьего наблюдалось в модельной воде при соотношении гранита и известняка 1:1 (Чудаев, Чудаева, 2001).

Рассматривая распределение кремнезема в изученных углекислых водах, можно отметить следующее. Наиболее высокие его концентрации характерны для Шмаковской группы вод и месторождения Горноводное (рис.18). Это вполне естественно, так как среди водовмещающих пород преобладают граниты (Шмаковская группа), эффузивы кислого состава (Горноводное), которые формируют, как правило, подземные воды с относительно высоким содержанием кремнезема (Brownlow, 1996). Напротив, осадочные породы Шетухинской, Самаркинской и Ленинской групп, представленные песчаниками, алевролитами, кремнями и известняками, формируют воды с умеренным содержанием кремнезема (Brownlow, 1996).

Проследим различия между группами углекислых вод по другим элементам (сидерофильная, халькофильная, литофильная группы, а также редкоземельные элементы, актиноиды и др.).

#### 2.1.4.2. Сидерофильная группа элементов

На рис. 18 представлены в виде гистограмм содержания сидерофильных элементов в минеральных и пресных водах.

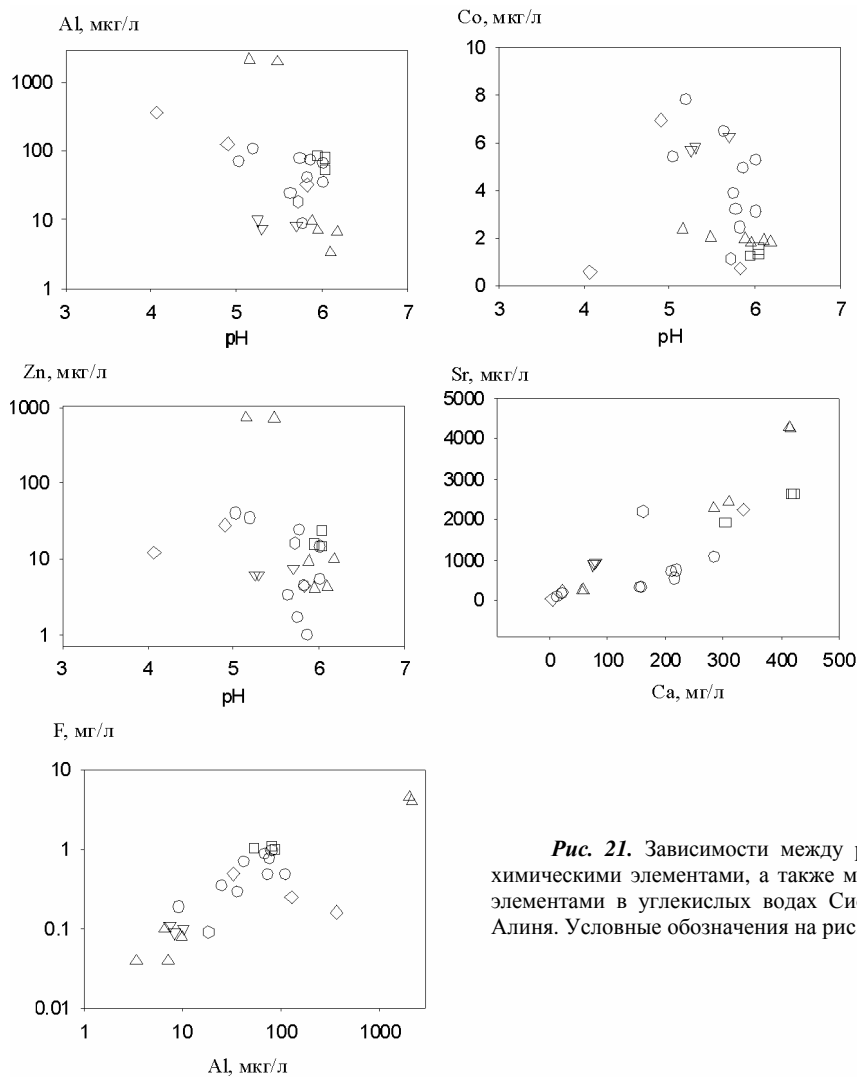
**Fe.** Несколько повышенным содержанием *железа* отличаются углекислые воды Восточного Сихотэ-Алиня (Нижне – Лужковская и Горноводненская группы) по сравнению с остальными. Для вод Западного Сихотэ-Алиня концентрации железа несколько ниже. Здесь выделяется Неробинский источник, расположенный в зоне влияния сульфидных проявлений. Уровень содержания железа в углекислых водах Центрального Сихотэ-Алиня еще ниже, чем Восточного и Западного. Для пресных подземных вод концентрации растворенного железа крайне низки (первые десятые доли миллиграмма на литр), в то же время содержание железа в пресных водах района Горноводное превышает уровни концентраций в пресных водах Западного Сихотэ-Алиня, т.е. геохимический фон по железу значительно выше в пресных подземных водах Восточного Сихотэ-Алиня (рис. 18). Сравнивая средние данные по железу для подземных вод зоны гипергенеза (Шварцев, 1996), можно отметить, что концентрация железа в пресных подземных водах Западного и Центрального Сихотэ-Алиня ниже, а Восточного – выше (табл. 1).

По содержанию железа принято делить воды на: три группы: слабожелезистые (содержание железа 20-40 мг/л), крепкие (40-100мг/л) и очень крепкие (> 100мг/л) (Крайнов, Швец, 1992). Среди изученных углекислых вод к слабожелезистым можно отнести: Остросопочный и Медвежий источники (Шмаковская группа), Неробинский источник (Шетухинская группа), Нарзанный источник (Ленинская группа), проявления Н. Лужки и Горноводное (скв. 2).

**Mn.** Хотя *марганец* формально не принадлежит к группе сидерофильных элементов, но его геохимическое поведение тесно связано с железом, поэтому целесообразно рассмотреть марганец в этой группе. На рис.18 показаны концентрации марганца в отдельных группах углекислых вод. В основном его содержания не превышают первых единиц мг/л и только в водах Вос-

точного Сихотэ-Алиня (Н. Лужки и Горноводное) концентрация близка 4 мг/л. Фактически региональное распределение марганца сходно с распределением железа. Повышение содержания марганца в водах Восточного Сихотэ-Алиня может быть связано с рудной минерализацией марганца, развитой в этом районе. В пресных подземных водах уровень концентрации марганца ниже -сотые и первые десятые доли мг/л, а в дождевых водах -тысячные доли мг/л. В сравнении со средними значениями марганца в грунтовых водах зоны гипергенеза (0.049 мг/л) его концентрация в углекислых водах Центрального и Восточного Сихотэ-Алиня выше, включая пресные воды.

**Со.** По кобальту наблюдается обратная картина: углекислые воды Восточного Сихотэ-Алиня имеют более низкие концентрации, чем Центрального и Восточного. В опробованных пресных подземных водах подобной закономерности не существует, и содержания кобальта не превышают первых десятых долей мкг/л, а в дождевых водах-сотых долей мкг/л (табл. 1). Существует тенденция увеличения концентрации кобальта в более кислой обстановке (рис. 21).



**Рис. 21.** Зависимости между pH и химическими элементами, а также между элементами в углекислых водах Сихотэ-Алиня. Условные обозначения на рис. 19

**Ni.** По *никелю* нет четкой региональной изменчивости в поведении. Можно отметить некоторую тенденцию снижения концентраций от углекислых вод Западного Сихотэ-Алиня к водам Центрального Сихотэ-Алиня (за исключением Пуховского источника Ленинской группы). В водах Восточного Сихотэ-Алиня содержание никеля несколько увеличивается. В пресных водах содержание никеля ниже (первые единицы мкг/л – табл. 1). Можно отметить слабую корреляцию никеля с рН, причем ее характер напоминает корреляцию рН с основными ионами и общей минерализацией (рис.21). В сравнении с водами зоны гипергенеза (Шварцев, 1996) углекислые воды Сихотэ-Алиня имеют более высокие концентрации никеля, а в пресных водах его содержание ниже (табл. 1).

**Mo.** По *молибдену* выделяется Восточно-Сихотэ-Алинская группа вод, в которых содержание этого элемента в несколько раз выше, чем в остальных группах. Подобная закономерность проявляется и в пресных водах, в которых уровни концентраций близки к углекислым. Резкое преобладание молибдена в рассматриваемых водах трудно объяснить, так как во вмещающих породах, по нашим данным, его содержание не превышает первых граммов на тонну.

**Pd, Pt, Os, Ir, Re, Au.** Для каждой группы вод прямым методом были определены уровни содержаний указанных элементов (табл. 1). Большинство этих элементов находится на грани чувствительности метода, и необходимы специальные методические приемы (концентрирования и т.д.), которые позволяли бы достаточно уверенно определять низкие содержания этих элементов в водах. Тем не менее отметим, что по *палладию*, который определен достаточно уверенно, содержания колеблются от сотых долей мкг/л до единицы. В целом можно отметить, что чем больше минерализация вод, тем выше содержания палладия. Это наглядно видно на примере Шмаковской группы. Слабоминерализованный источник Авдеевский имеет концентрацию палладия 0.039 мкг/л, более минерализованный (в пять раз) источник Медвежий содержит палладия на порядок выше. Наивысшие содержания Pd отмечены для проявления Н. Лужки (1,2 мкг/л). Содержания остальных элементов этой группы, ниже сотых-тысячных долей мкг/л.

#### 2.1.4.3. Халькофильные элементы

**Cu.** Содержание *меди* в углекислых водах невысокое, в основном десятые доли микрограмм на литр, но в отдельных источниках может быть выше – до 6 мкг/л, например в углекислых водах Нижние Лужки. В пресных водах максимальная концентрация меди близка 2 мкг/л (Горноводненский участок). Это в 4 раза выше, чем в пресных водах Шетухинской группы, и два раза выше, чем в Шмаковской (рис.18) Повышенный характер концентрации меди в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня отмечается и в пресных подземных водах (рис. 18).



Следует отметить, что в водах зоны гипергенеза (Шварцев, 1986 1998) концентрация меди выше, чем в углекислых и пресных подземных водах Сихотэ-Алиня (табл. 1). В эффузивных породах скважины Н. Лужки содержание меди, по нашим данным, варьирует от 8 до 25 г/т.

**Zn, Pb, As** По *цинку, свинцу и мышьяку* региональное распределение достаточно пестрое, но в Неробинском источнике концентрации этих элементов высокие – по сравнению с остальными группами вод. Это связано с близостью зон с сульфидной минерализацией. В результате их разрушения в зоне гипергенеза, в подземные воды поставляется As, Pb, Zn и другие элементы. Характерно, что и фоновые подземные воды Шетухинской группы имеют повышенную концентрацию по мышьяку, свинцу и цинку. Цинк накапливается преимущественно в более кислой среде (рис.21). Наиболее распространенными типами мышьяксодержащих минеральных вод являются два типа: углекислые воды областей молодого вулканизма и кислые воды зоны гипергенеза, формирующиеся в зонах сульфидных месторождений. Неробинский источник, с одной стороны, является углекислым, хотя уровень минерализации невелик. С другой стороны, формирование химического состава вод происходило также под влиянием окисления сульфидных руд. По содержанию мышьяка воды Неробинского источника могут быть отнесены к слабому мышьяковистым. Отметим, что в углекислых мышьяксодержащих водах содержание мышьяка может достигать нескольких десятков г/л (Синегорское проявление на о-ве Сахалин)

**Hg.** Содержания *ртути* соответствует сотым долям мкг/л (табл. 1) и не испытывает значительных региональных колебаний.

**In.** Концентрации *индия* в рассматриваемых водах крайне низки – тысячные доли мкг/л, и лишь в источнике Медвежем уровень поднимается до сотых долей мкг/л (табл. 1).

#### 2.1.4.4. Литофильные элементы и актиноиды

**Al.** Концентрации *алюминия* в рассматриваемых водах варьируют от первых единиц до первых сотых долей мкг/л, при этом наиболее высокие концентрации связаны, как правило, с более кислым pH (рис. 21). Неробинский источник характеризуется аномальным содержанием алюминия -2.09 г/л. В пресных фоновых водах концентрация алюминия возрастает последовательно с запада на восток Сихотэ-Алиня от 6.59 до 85.1 мкг/л. Содержание его в дождевой воде близко 3.1 мкг/л (табл. 1). В целом содержание алюминия в рассматриваемых водах ниже, чем в водах зоны гипергенеза (Шварцев 1996), за исключением Неробинского источника.

**F.** Содержания *фтора* в рассматриваемых водах низки от первых десятых долей мг/л до 4.5 мг/л в Неробинском источнике. Несколько повышенное содержание фтора по сравнению с остальными группами углекислых вод отмечается для Горноводненского месторождения. В фоновых подземных водах концентрация фтора близка к углекислым. Наблюдается положи-

тельная корреляция между фтором и алюминием (рис.21), что связано, как будет показано ниже, с преимущественной миграцией алюминия в виде фторидных комплексов.

**Li.** Содержания *лития* в рассматриваемых водах подвержено сильным колебаниям – от десятых до 800мкг/л, но уровень концентраций лития в водах Восточного Сихотэ-Алиня в целом выше, чем в остальных группах вод (рис.18). Содержание лития в пресных подземных водах значительно ниже, не превышает 15 мкг/л, причем минимальные концентрации отмечаются в Шетухинской группе вод. Концентрации лития в водах зоны гипергенеза не превышает 14 мкг/л (Шварцев, 1996). Его содержание здесь зависит от рН: увеличение рН приводит к возрастанию концентраций по экспоненте, т.е. характер кривой напоминает зависимость рН от основных катионов (рис. 19).

**Be.** Концентрация *бериллия* – первые мкг/л, но отдельные проявления углекислых вод имеют более высокие содержания – до 15 мкг/л. Самые высокие концентрации по бериллию наблюдаются в водах Горноводненской группы (рис. 18). В пресных и дождевых водах бериллий содержится в количестве сотых долей микрограммов на литр и только на Горноводненском участке достигает 0.11 мкг/л, т.е. повышенный фон по бериллию в пресных водах Горноводненского месторождения соответствует таковому в углекислых водах.

**Zr.** Содержания *циркония* достаточно низки, иногда на пределе чувствительности определения, но в источнике Медвежий -2, который локализуется в пределах гранитного массива, содержания циркония значительно выше и достигают 107 мкг/л. В пресных подземных водах его концентрация < 6 мкг/л (рис.18).

**Cr.** Концентрация *хрома* довольно стабильна во всех источниках – около 2-3 мкг/л, только в одном источнике Горноводненской группы уровень содержания поднимается до 4 мкг/л. В пресных подземных водах содержания хрома значительно ниже – около 1 мкг/л, а в дождевой воде еще на порядок ниже (рис. 18). Относительно ровное распределение хрома в углекислых водах соответствует его распределению в фоновых подземных водах. Средние содержания хрома в зоне гипергенеза (2.9 мкг/л) близки таковым в углекислых водах и в несколько раз выше в изученных пресных грунтовых водах.

**Cs.** Содержания *цезия* в большинстве источников Западного и Центрального Сихотэ-Алиня крайне низки – доли микрограммов на литр, за исключением Неробинского источника, в котором концентрация достигает 2 мкг/л. Начиная с Ленинской группы и далее на восток Сихотэ-Алиня, содержание Cs возрастает и максимальное его количество -десятки мкг/л – обнаружены в Горноводненской группе. В пресных подземных водах содержания цезия – первые десятые доли мкг/л, его максимальное содержание – в Горноводненских водах. Региональное распределение цезия в пресных водах соответствует углекислым водам, т.е. максимальное его содержание – на Горноводненском месторождении.

**Rb и Sr.** Самые высокие содержания *рубидия* отмечаются в водах Шмаковской группы (источники Авдеевский, Шмаковский и Остросопочный) – до 30 мкг/л; в остальных источниках Западного и Центрального Сихотэ-Алиня уровень содержаний не высок – первые единицы мкг/л и только в водах Восточного Сихотэ-Алиня его концентрация несколько возрастает. В пресных фоновых водах самые низкие концентрации для Центрального Сихотэ-Алиня – десятые доли микрограмма на литр, свыше 1 мкг/л – в Восточном Сихотэ-Алине (рис.18). Фактически характер распределения рубидия в углекислых водах повторяет его распределение в фоновых подземных водах, хотя уровень концентрации разный (в углекислых водах выше).

Устойчиво высокие содержания *стронция* характерны для углекислых вод Ленинской группы и вод Восточного Сихотэ-Алиня (проявления Нижние Лужки и Горноводное) – первые миллиграммы на литр, наибольшая концентрация отмечается в Шетухинской группе (около 4 мг/л). В определенной мере подобная тенденция сохраняется для пресных вод. Максимальная концентрация (более 100 мкг/л) наблюдается для Шетухинской и Горноводненской групп, минимальная (менее 100 мкг/л) – для Шмаковской группы (рис. 18). Стронций довольно хорошо коррелирует с кальцием (рис. 21), подобная корреляция свидетельствует о том, что эти два элемента поступали в раствор скорее всего при растворении карбонатных минералов содержащих стронций. В дождевых водах, рубидия – первые десятые мкг/л, а стронция – первые единицы мкг/л. Среднее значение Rb в зоне гипергенеза оценивается в 2.2 мкг/л (Шварцев, 1996), что в целом ниже, чем в изученных углекислых водах, и выше, чем в пресных подземных.

**B.** Содержания *бора* в рассматриваемых водах подвержены значительным колебаниям. Самые высокие его концентрации до (310 мкг/л) характерны для углекислых вод Западного Сихотэ-Алиня (Шмаковская и Шетухинская группы). В углекислых водах Центрального Сихотэ-Алиня содержания бора резко падают (< 12 мкг/л). В водах Восточного Сихотэ-Алиня его концентрация в отдельных проявлениях поднимается до 50 мкг/л. В фоновых подземных водах содержание бора практически не испытывает колебаний и приближается к 10 мкг/л (табл. 1). В водах зоны гипергенеза среднее содержание B равно 42 мкг/л (Шварцев, 1996).

**Br.** Концентрация *брома* довольно устойчива в углекислых водах, где она не превышает первых десятков мкг/л. В пресных фоновых водах идет устойчивое снижение его концентраций от Шмаковской группы (29 мкг/л) до Горноводненского месторождения (7 мкг/л). Между хлором и бромом существует слабая положительная корреляция. Среднее содержание Br в зоне гипергенеза значительно выше (183 мкг/л) чем в изученных углекислых и пресных водах.

**Hf.** Уровень концентрации *гафния* – сотые и тысячные доли мкг/л, при этом наивысшее его содержание – 0.098 мкг/л – обнаруживается на Медвеьем источнике Шмаковской группы.

Данные по концентрации урана и тория приведены в табл. 1. Содержания урана – первые единицы или десятые доли мкг/л, при этом оказывается, что самые высокие концентрации характерны для Горноводненского участка до 6.9 мкг/л и несколько ниже они на Шмаковском месторождении (3.2 мкг/л), для остальных проявлений – десятые доли мкг/л. По данным С.Л. Шварцева (1996), среднее содержание урана в зоне гипергенеза близко 3.4 мкг/л. Для тория концентрации в десятые доли мкг/л достигаются только на Шмаковском месторождении и Неробинском источнике, для остальных групп содержание – сотые доли мкг/л.

#### 2.1.4.5. Редкоземельные элементы (РЗЭ)

К группе редкоземельных элементов относятся элементы, входящие в 3-ю группу от La до Lu (всего 14 элементов, найденных в природе). Эту группу было принято делить на две подгруппы: цериевую от La до Sm и итриевую от Eu до Lu (Лукашев, 1964). В зарубежной литературе РЗЭ, чаще делят на три группы по атомному весу: 1) легкая (La-Ce); 2) средняя (Nd-Eu); 3) тяжелая (Dy-Lu). Нужно отметить, что изменение в поведении РЗЭ происходят постепенно, и разграничение на группы достаточно условно. В связи с развитием в последние годы точных аналитических методов появилась возможность прямого определения элементов редкоземельной группы в водах, особенно с повышенной минерализацией. В связи с этим резко возросло количество публикаций по поведению РЗЭ в поверхностных и подземных водах (Goldstein and Jacobsen, 1988; Elderfield, Greaves, 1990; Sholkovitz, 1995; Banks et al., 1996; Johansson et al., 1997; Françoise Elbaz-Poulichet et al., 1999; Huisman, D. J. et al., 1999; Moller P., Dulski P, 1999; и др). Среди отечественных исследований отметим работы Ю.А. Балашова с соавторами (1964, 1969) и фундаментальный труд С.Р. Крайнова (1973). Нами опубликованы первые данные по РЗЭ для Приморья и Курило-Камчатского региона (Shand, et al., 1995, Чудаева, и др. 1999; Чудаев, и др., 2000; Chudaev et al., 2001; Чудаев, Чудаева, 2001, Чудаев и др. 2003).

Основной контроль растворенных РЗЭ осуществляется рН. Как правило, увеличение рН приводит к уменьшению уровня концентраций РЗЭ (Sholkovitz, 1995), поэтому для щелочных вод уровни концентраций РЗЭ крайне низки. Наиболее высокие РЗЭ в аксессуарных минералах (сфен, циркон, монацит и др), в то же время в зоне гипергенеза они являются достаточно устойчивыми, поэтому поступление РЗЭ в воду осуществляется, как правило, за счет растворения плагиоклазов, калиевых полевых шпатов, пироксенов и т.д., хотя концентрации РЗЭ в этих породообразующих минералах достаточно низки. Для поверхностных вод увеличением рН приводит к увеличению адсорбции на частичках в ряду: легкие РЗЭ (La-Ce)>средние РЗЭ (Nd, Sm, Eu)>тяжелые РЗЭ (Dy, Er, Yb, и Lu). С уменьшением рН они переходят в раствор в том же порядке. В зоне гипергенеза происходит накопление легких РЗЭ по отношению к субстрату (породам и минералам), тогда как тяжелые РЗЭ, вероятно, в большей степени переходят в раствор

и удаляются. Хьюсманом и др (Huisman et al., 1999) рассмотрено поведение РЗЭ в поверхностных и подземных водах Нидерландов и показано различие в источниках поступления РЗЭ в воды. Поступление РЗЭ в приповерхностные воды происходит за счет выветрелых глин, а в более глубоких горизонтах вод – за счет полевых шпатов, и уровень концентраций РЗЭ в подземных водах обычно ниже, чем в поверхностных (Huisman et al., 1999). Миграция РЗЭ происходит чаще всего в слабосвязанном состоянии, либо в виде комплексов, причем роль  $\text{CO}_3$ , F, Cl, OH комплексов возрастает для тяжелых РЗЭ (Tricca, Stille, 1996). Чаще всего картина распределения элементов РЗЭ группы в общих чертах повторяет характер распределения во вмещающих породах, поэтому редкоземельные элементы используют как трасеры, позволяющие разделить воды, возникшие в результате смешения различных типов вод (Johansson, 1997). Следует отметить, что определение геохимических типов вод в смеси часто бывает трудно сделать в силу возможного фракционирования тяжелых и легких РЗЭ в водах. Тем не менее, информация по РЗЭ в водах в совокупности с другими гидрохимическими данными является важной для понимания природы водных растворов в системе вода-порода.

Нами (Shand et al., 1995; Чудаева, Чудаев и др., 1999) показано, что уровни содержания элементов редкоземельной группы в углекислых водах выше, чем в других типах минеральных вод Сихотэ-Алиня. Внутри группы углекислых вод каждое проявление имеет свой характерный профиль распределения, отражающий физико-географические и геологические особенности данного района. Повышенные значения лантаноидов отмечались в источниках Медвежий, Большой ключ, Ленинской группе и больше всего в Неробинском. В пробах минеральных вод месторождения Горноводное заметно возрастала доля тяжелых РЗЭ. К сожалению, в тот период (1994-1995 гг.) по ряду источников мы не могли получить достоверных результатов по РЗЭ в силу их низкого содержания в водах, особенно в фоновых пресных водах, включая атмосферные осадки. В последующие годы было проведено повторное опробование углекислых вод и атмосферных осадков. Рассмотрим полученные результаты. При геохимической характеристике РЗЭ часто рассматривают их профили, в которых использованы значения элементов редкоземельной группы, нормированные к Северо-Американскому сланцу, полагая, что указанный сланец отражает усредненный состав речной взвеси, и, таким образом, определяется обогащение или обеднение РЗЭ в растворе по отношению к твердому веществу (Goldstein, Jacobsen, 1988). На рис. 22 приведены профили РЗЭ для рассматриваемых групп углекислых вод. Здесь же показаны профили для дождевой воды и миоценовых базальтов Восточного Сихотэ-Алиня, взятые из работы Ю.А. Мартынова (1999). Общим

для всех рассматриваемых углекислых вод является обогащение (для одних групп в большей степени, для других в меньшей) тяжелыми РЗЭ в сравнении с легкими по отношению к стандартному сланцу. Наиболее ярко это проявлено в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня (Лужковская группа и Горноводненское месторождение), а также для Неробинского источника, который по ряду элементов (As, Al, Zn, Pb,) является аномальным. Низкий уровень значений РЗЭ наблюдается для Авдеевского слабоминерализованного источника. Остальные группы углекислых вод занимают промежуточное положение. Некоторое преобладание тяжелых РЗЭ над легкими свидетельствует о том, что легкие РЗЭ при взаимодействии вода - первичные алюмосиликаты в большей степени остаются в твердой фазе (вторичных продуктах), тогда как тяжелые поступают в раствор. Подобный характер распределения был описан в грунтовых водах Невады, Норвегии и других регионах (Johansson et al., 1997; Banks et al., 1999). Если сопоставлять уровни концентраций РЗЭ в окружающих породах (имеются данные для миоценовых базальтов, развитых в Восточно Сихотэ-Алинском вулканическом поясе), то их концентрация на несколько порядков выше, чем в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня (Лужкинская и Горноводненская группы), профиль РЗЭ более сглаженный (рис. 22) и слабо проявляется Eu аномалия. Естественно, в дождевой воде концентрация РЗЭ значительно ниже, чем в углекислых водах. Для дождевой воды характерны резко выраженные Ce-отрицательная и Eu-положительная аномалии, которые проявляются и в некоторых источниках углекислых вод. Так, Ce и Eu аномалии наиболее ярко проявлены в слабоминерализованном Авдеевском источнике, что в какой-то мере подчеркивает его тесную связь с ме-

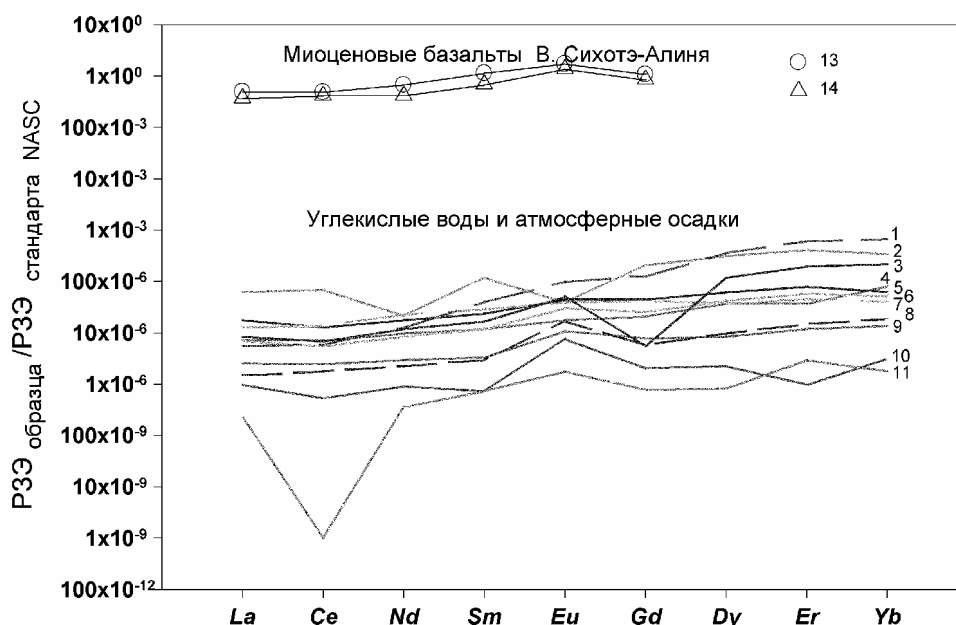


Рис. 22. Нормализованное распределение РЗЭ в углекислых водах и миоценовых базальтах Сихотэ-Алиня. 1 – Горноводное; 2 – Неробинский; 3 – Лужки скв.; 4 – Медвежий; 5- Большой ключ; 6 – Ленино-1; 7 – Ленино-2; 8 – Лужки ист.; 9 – Содовый; 10 – Авдеевский; 11 – Дождь; 12 – П. миоцен, платобазальт 1777а (Мартынов, 1999); 13 – П. миоцен, платобазальт 1400 (Мартынов, 1999)

теорными водами. Другими словами, Авдеевский источник характеризуется большой скоростью водообмена в открытой для воды системе. По мере возрастания общей минерализации вод аномалия по церию сглаживается. Появление Ce аномалии в водах связывается с его окислением ( $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$ ), когда окисленная форма оказывается менее подвижной и адсорбируется на поверхности взвешенных частиц (Sholkovitz, 1995), соответственно понижая его содержание в растворенной форме. В то же время замечено, что в метаморфизованных водах затрудненного водообмена, как правило, Ce и особенно Eu аномалии сглаживаются. (Moller, Dulski, 1999). Фактически при прочих равных условиях (состав вмещающих пород, состав атмосферных осадков и т.д.), чем моложе подземные воды, т.е. чем интенсивнее идет водообмен, тем ярче проявлены Eu и Ce аномалии. Исходя из этих посылок, можно предположить, что углекислые воды Горноводненского месторождения, Шмаковского проявления (источник Медвежий), Большого Ключа (Шеутхинская группа) характеризуются большим временем водообмена, чем остальные проявления. Следует отметить, что названные источники имеют самую высокую минерализацию. Более определенно можно говорить о Горноводненском месторождении, воды которого имеют сглаженный профиль РЗЭ, похожий на профиль миоценовых эффузивов Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Кроме того, в этих водах фракционирование легких и тяжелых РЗЭ уже ярко выражено. Аномальный характер по содержанию As, Pb, Zn, Al, Неробинского источника проявляется и в распределении РЗЭ: вместо положительной Eu аномалии – отрицательная. По другим элементам редкоземельной группы в этом источнике содержания также не совпадают с остальными. Это свидетельствует о том, что поставщиком РЗЭ в воду служили другие минералы, скорее всего, сульфиды. Таким образом, по уровню концентрации РЗЭ рассматриваемые воды можно разделить на три группы: низкий уровень концентраций РЗЭ, приближающийся к атмосферным осадкам (Авдеевский источник), высокий уровень концентраций РЗЭ (Горноводненское месторождение, Нижние Лужки и Неробинский источник): остальные группы углекислых минеральных вод можно отнести к среднему уровню концентраций РЗЭ (табл. 1, рис. 22). Средняя группа вод по содержанию РЗЭ характеризуется более сглаженным характером их распределения.

Рассмотрим факторы, контролирующие поведение РЗЭ в углекислых водах. Принято считать, что основной контроль растворенных РЗЭ осуществляется рН (Sholkovitz, 1995; и др.).

Как правило, увеличение pH приводит к уменьшению уровня концентраций РЗЭ. В целом фракционирование РЗЭ связано с адсорбцией/десорбцией. Как отмечалось выше, большую роль в миграции РЗЭ играют карбонатные, фторидные и гидратные комплексы. На рис. 23 показаны некоторые зависимости поведения РЗЭ от тех или иных параметров водной среды. Заметим, что связь pH с РЗЭ скорее положительная, чем отрицательная, в первую очередь это относится к интервалу с pH = 5-6. Исключением являются аномальный Неробинский источник и Нарзанный с относительно низким pH (4.4). Причем подобная связь характерна для всей группы исследуемых РЗЭ (от легких – La до тяжелых – Lu (рис. 23). Следовательно, общая тенденция – увеличение концентраций РЗЭ с увеличением кислотности, действует в более широком

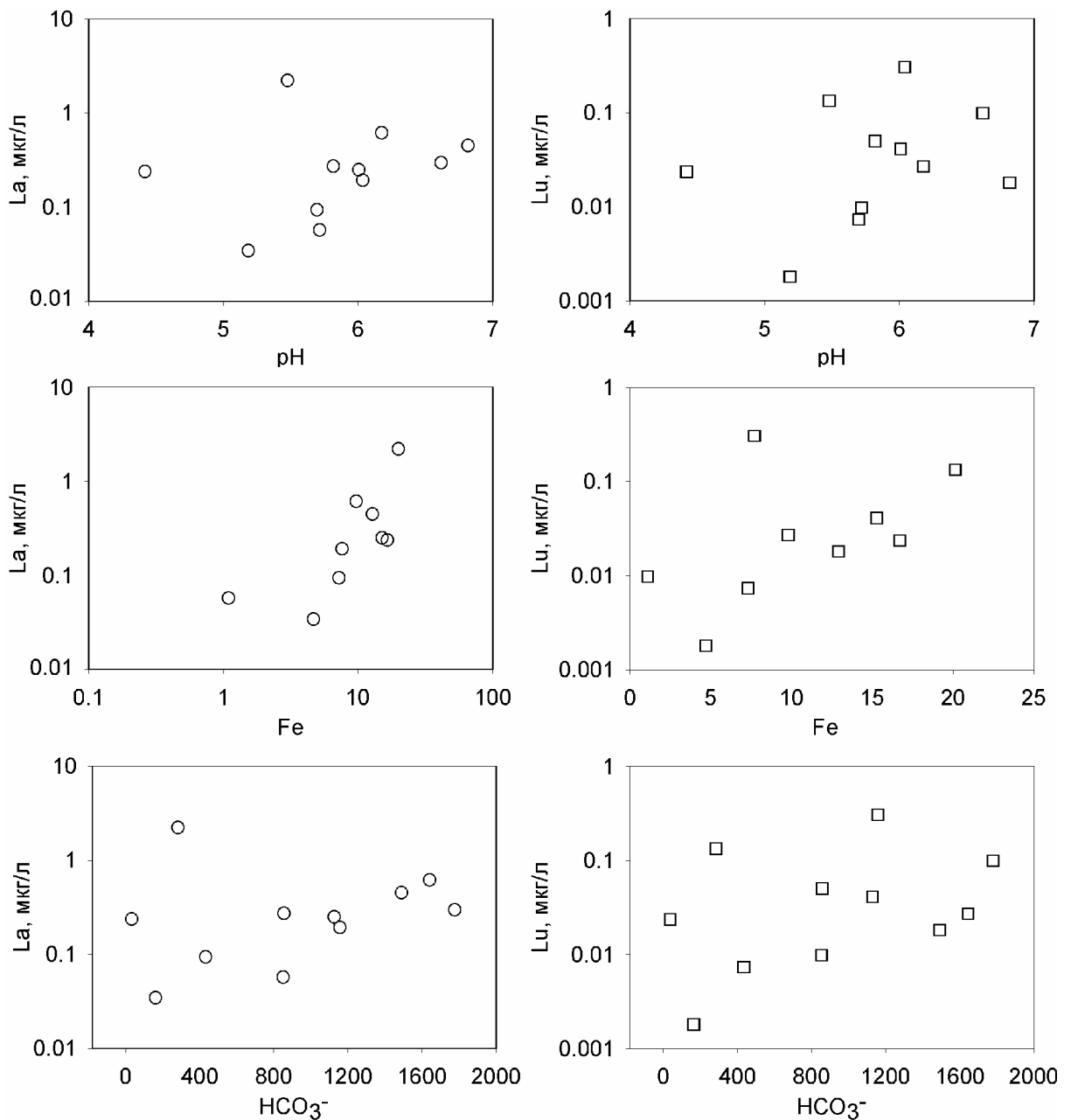


Рис. 23. Зависимость La и Lu от pH, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Fe в углекислых водах Сихотэ-Алиня



интервале pH (Goldstein et al., 1988, Sholkovitz, 1995; и др.), но на этом фоне в узком интервале pH возможна обратная картина, что мы наблюдаем в исследуемых нами углекислых водах. Причина подобного явления становится понятной, если учесть, что содержание гидрокарбонат-иона в этом интервале pH, как было показано выше, резко увеличивается (рис. 19), а  $\text{HCO}_3^-$  является комплексообразователем для РЗЭ. В миграции РЗЭ углекислых вод большую роль играют комплексы с  $\text{HCO}_3^-$ , о чем свидетельствует положительная корреляция гидрокарбонат-иона с РЗЭ. Общую картину нарушает аномальный Неробинский источник (рис. 19). Следует отметить, что корреляция с  $\text{HCO}_3^-$  существует как у легких, так и у тяжелых РЗЭ, что не согласуется с утверждением о предпочтительной связи тяжелых РЗЭ с гидрокарбонатными комплексами (Goldstein et al., 1988). Нами не были обнаружены связи РЗЭ элементов с фторидами, как предполагается в ряде цитируемых выше работ. В то же время просматривается связь РЗЭ с растворенным железом (рис. 23). Мы не проводили специальной работы по количественной оценке форм в миграции РЗЭ. На основе оценок, сделанных экспериментальным путем (Goldstein et al., 1988) на речной воде, показано, что более 70% в миграции РЗЭ принадлежит коллоидам и неорганическим комплексам. Можно предположить, что основными формами нахождения РЗЭ в воде являются адсорбированная на коллоидах железа и в виде комплекса с  $\text{HCO}_3^-$ .

### **2.1.5. Взаимодействие вода-порода (природные наблюдения и компьютерное моделирование)**

Минерализация рассматриваемых подземных вод во многом обусловлена взаимодействием вода-порода. Разнообразие состава вмещающих пород, тектоническая активность региона и физико-географические условия определяют гидрохимические типы подземных вод. В зоне активного водообмена наиболее распространенными породами являются алюмосиликаты, а также карбонатные породы, растворение которых происходит по-разному: первые растворяются incongruently, вторые – congruently. Скорости растворения карбонатных и силикатных пород в разных кислотно-щелочных условиях различны. На рис.24 приведена диаграмма растворения минералов и пород, взятая из работы Лангмюра (Langimure, 1999). Для рассматриваемых нами углекислых вод с pH=4.04-6.2 из минералов и пород, представленных на диаграмме, растворяться будут альбит, нефелин, кальцит и доломит.

Подземные воды неравновесны по отношению к первичным алюмосиликатам и находятся в равновесии с вторичными продуктами, которые образуются в результате осаждения минерала из водного раствора (Шварцев, 1998). Осаждение вторичных минералов приводит к уменьшению концентраций элементов в оставшемся водном растворе. Поэтому знание продуктов вторичного минералообразования чрезвычайно важно для понимания формирования солевого со-

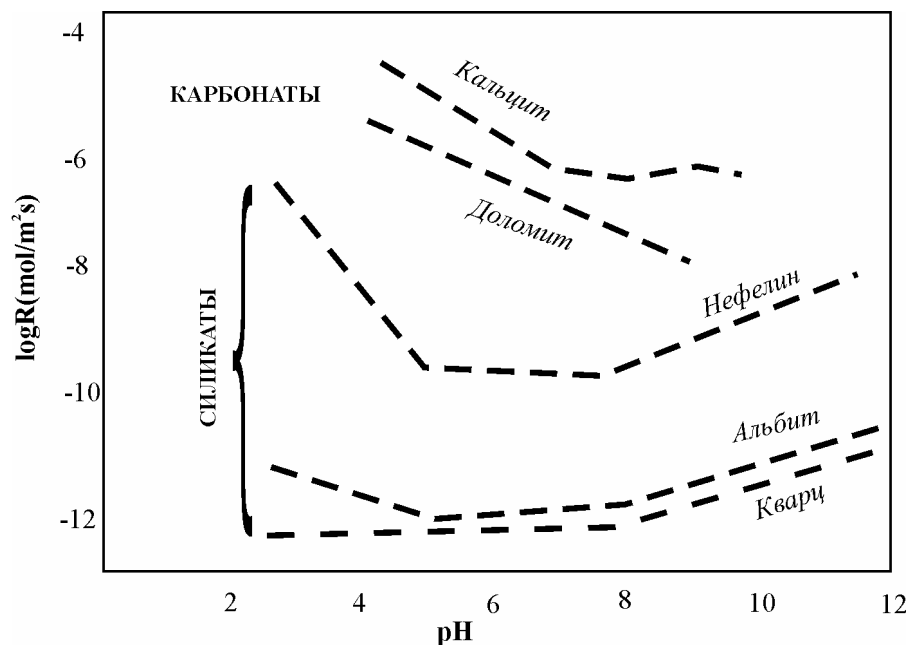


Рис. 24. Скорость растворения некоторых минералов при 25°C в воде (Langimure, 1999)

става вод. К сожалению, не всегда имеется возможность определить вторичные минеральные фазы из-за отсутствия керн скважин, с одной стороны, и доказать, что возникшие вторичные продукты действительно осажены именно из этих водных растворов, с другой. Большим подспорьем в таких случаях является компьютерное моделирование и расчеты реакций равновесия в системе вода-минерал. В настоящее время широко используется, так называемый индекс насыщения минералов, представляющий собой  $\log(IAP/K_{eq})$ , где  $IAP$  – ионная активность продукта;  $K_{eq}$  – константа равновесия данного продукта. Указанный индекс позволяет оценить степень насыщения данного раствора к тому или иному минералу. Если это значение равно 0, то раствор находится в равновесии с данным минералом, если имеет отрицательную величину, то недосыщен, если положительную, то пересыщен и возможно осаждение минерала. В природных условиях, осаждение минерала из пересыщенного раствора может затянуться на длительное время – здесь вступают в силу вопросы кинетики.

В табл. 5 приведены результаты расчетов индексов насыщения углекислых вод (по одному источнику от каждой группы) по отношению к вторичным минералам. Из таблицы видно, что в зависимости от состава и степени минерализации вод они пересыщены по отношению к той или иной группе минералов, но большинство вод, как и следовало ожидать, пересыщены по отношению к минералам группы каолинита (собственно каолинит и галлуазит), гиббситу, бемиту и цеолитам. Следует отметить, что Медвежий источник Шмаковской группы, формирующийся в пределах гранитного массива, резко пересыщен по отношению к каолиниту (индекс насыщения равен 12), галлуазиту (6.7), бемиту (4.5) и иллиту (8), тогда как для остальных источников индексы насыщения к указанным минералам значительно ниже или даже имеют от-

рицательное значение, т.е. воды здесь находятся в недосыщенном состоянии и среди глинистых минералов появляются смектит и иллит. Вмещающими породами для таких источников являются чаще всего вулканогенно-осадочные или эффузивные породы. Воды Шмаковского месторождения (источник Медвежий 2) пересыщены к альбиту. Воды Восточного Сихотэ-Алиня (Лужкинская и Горнорноводненская группы) оказываются, пересыщенными по отношению не к кальциту, а к сидериту, а воды Горноводненского месторождения также и к флюориту. Пересыщение по отношению к сидериту, как будет показано ниже, связано с высоким содержанием двухвалентного железа в горноводненских водах. Все изученные воды пересыщены по отношению к халцедону.

Таблица 5

Рассчитанные индексы насыщения для углекислых вод Сихотэ-Алиня

Минералы	1	2	3	4	5	6	7
Адуляр	3,4						
Альбит	3,5						
Гейландит	11	3,7	1,7	0,6			2,7
Клиноптилолит-Na	9,4	2,5				0,3	1,6
Клиноптилолит-K	14	6,4	5	2,7	3,9	4,7	6
Клиноптилолит-Ca	14	6,1	4,3	2,6	4,3	4,5	5,6
Клиноптилолит-Mg	9	0,8			4,3		
Морденит	4,6	3,2	2,5	1,4		2,4	0,7
Стилбит		3,7	1,7		1,7	2	
Гиббсит	2,7	0,2			0,4		2,7
Бемит	4,5	1,4		0,4	1,3	0,1	
Галлуазит	6,7	1,6		0,2	1,4		0
Каолинит	12	4,4	2,4	2,9			2,8
Смектит		3,5	1	1	2	1,3	1,2
Иллит	8	1			0,5		
Пирофилит		5		3,3	4,3	3,2	3,7
Парагонит				1,6	4,2	1,7	
Сидерит					0,3	0,2	
Арагонит	0,6	0,3					
Доломит	2,						
Флюорит						0,1	0,1

Источники: 1 – Медвежий-2; 2 – Б. Ключ; 3 – Нарзанный; 4 – Садовый; 5 – Н. Лужки; 6 – Горноводное, скв. 1; 7 – Горноводное, скв.2.

Рассмотрим положение рассматриваемых вод на диаграммах стабильности минералов в координатах  $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - \lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) - \lg a_{\text{Na}^+/\text{H}^+}$  (рис. 25, 26). Изученные нами воды располагаются в поле устойчивости пирофиллита, каолинита и отдельные точки попадают в поле смектита. Следует отметить, что пресные подземные воды и речные располагаются в поле устойчивости каолинита, а дождевые – в поле гиббсита.

Изучение вторичных минералов на природных объектах с помощью методов, основанных на дифракции рентгеновских лучей и электронов, и в петрографических шлифах позволило ус-

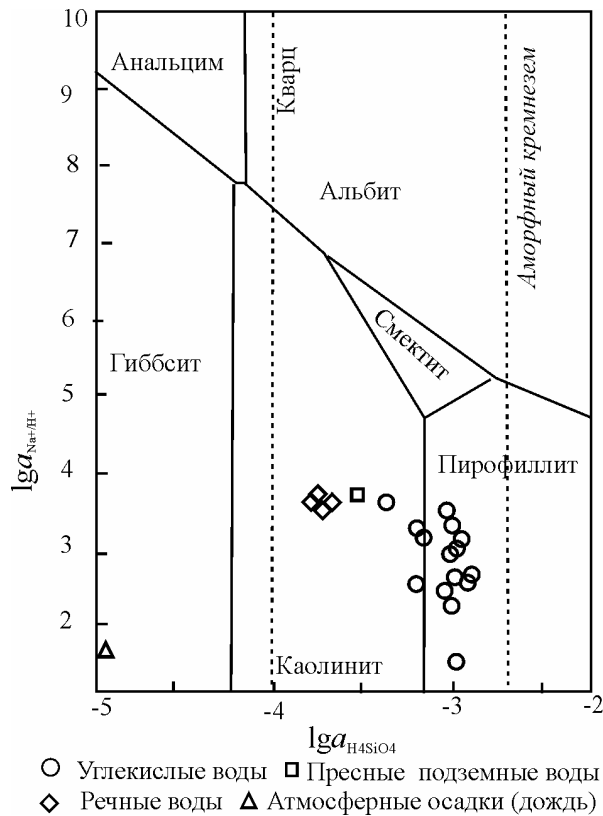


Рис. 25. Поля устойчивости минералов в системе:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , по Дриверу (Drever, 1997)

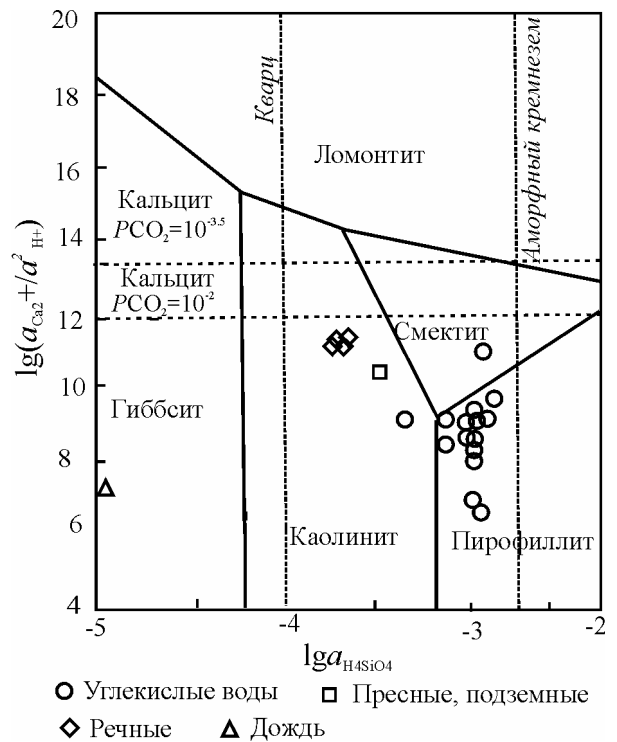
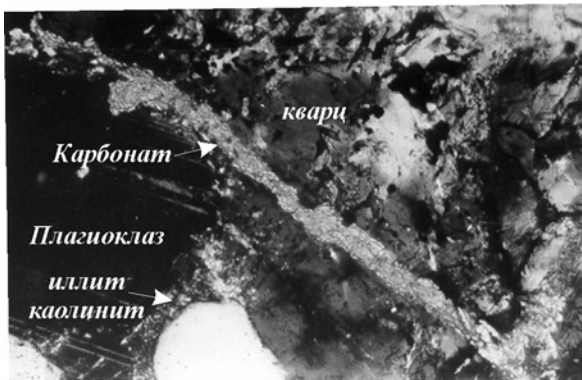
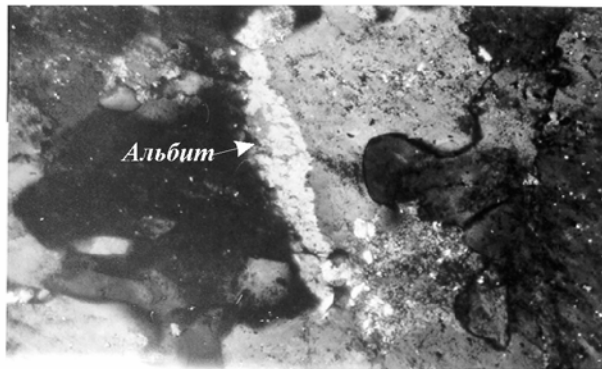


Рис. 26. Поля устойчивости минералов в системе:  $\text{Ca}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , по Дриверу (Drever, 1997)

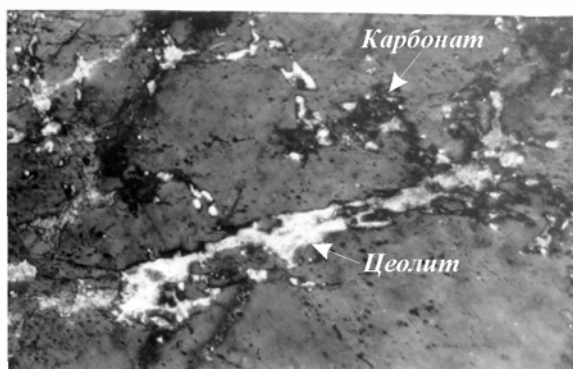
тановить, что во вмещающих породах Шмаковского месторождения обнаружены карбонаты, альбит, цеолиты, иллит, каолинит. Характер взаимоотношений первичных алюмосиликатов со вторичными минералами хорошо виден в шлифах (фото 2). Карбонатные прожилки пересекают первичный альбит и кварц. Вторичный альбит формируется на стыке зерен K-Na полевого шпата. Глинистые минералы иллит и каолинит формируются на стыке зерен, в поровых пространствах. Характер их распределения в граните и формы частиц глинистых минералов (фото 3) свидетельствуют о том, что они являются аутигенными. Для зоны гипергенеза минералы цеолитовой группы не характерны. В то же время расчеты свидетельствуют, что изученные углекислые воды пересыщены по отношению к группе цеолитов. Изучение шлифов показало, что цеолиты развиваются в трещинках плагиоклаза (фото 2), который одним из первых подвергается разрушению в зоне гипергенеза. На Горноводненском месторождении идентифицированы карбонаты и вторичный кварц, а также смектит. В шлифах хорошо видно избирательное замещение плагиоклаза карбонатом. Кислые туфы проявления Н. Лужки частично переработаны в иллит-каолинитовый агрегат (фото 4). Нами не был обнаружен пирофиллит, который наиболее типичен при образовании вторичных кварцитов либо при трансформации (дегидратации) глинистых минералов при низкотемпературном метаморфизме. В этом случае он может находиться



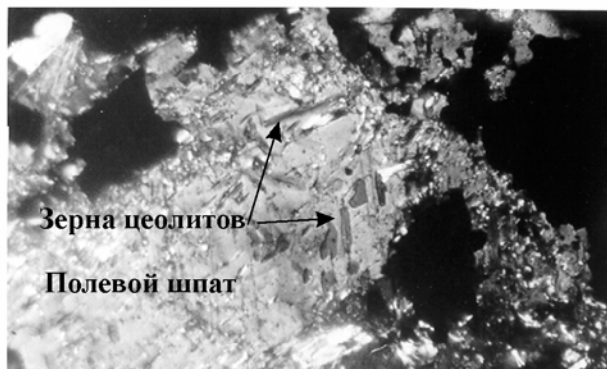
Обр. Гл-5. Кварцевый монзонит. Прожилки карбоната, на границе кварца и полевого шпата – каолинит и иллит



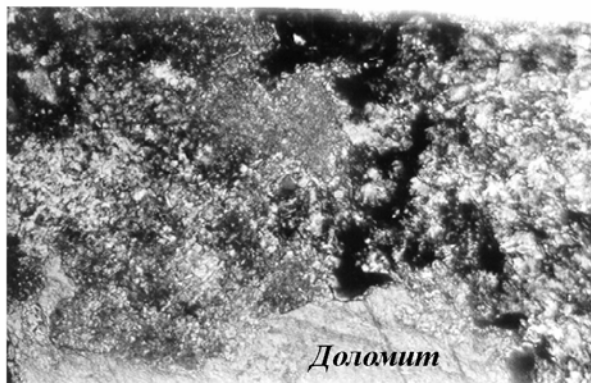
Обр. Гл-8. Крупнозернистый гранит. Развитие вторичного альбита, на стыке К-Na полевого шпата



Обр. Гл-6. Кварцевый сиенит. Развитие цеолита и карбонатов в трещинках полевого шпата



Обр. Гл-9. Габбро - сиенит. Начальная стадия развития цеолита (мелкие зерна) по полевоу шпату



Обр. Гл-1. Известняк. Развитие рыхлой карбонатно массы вокруг зерен доломита



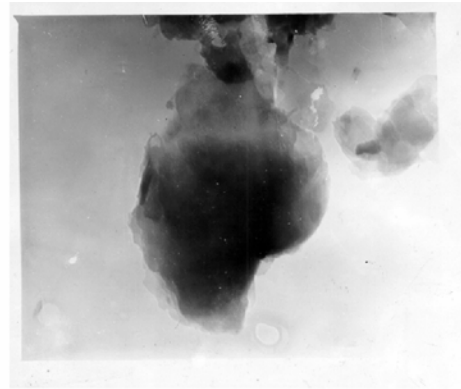
Обр. Гл-12. Серпентинизация зерна оливина

**Фото 2.** Фотографии шлифов основных типов пород месторождения Шмаковка (ув. x 100)

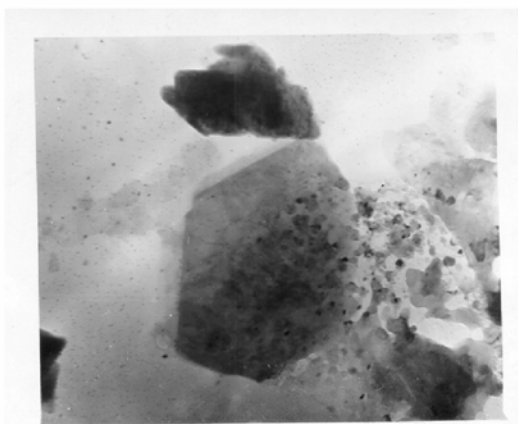
в ассоциации с другими глинистыми минералами, каолинитом, смектитом. Поэтому вероятность его появления в зоне гипергенеза крайне мала. В то же время расчеты реакций с помощью Селектора в системе альбит-каолинит – гиббсит – кварц – вода показали, что граница между пирофиллитом и каолинитом существует при  $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -3.1$  и формирование пирофиллита возможно, если кремнезем находится в растворе.



Иллит. "b" = 9.00А. Увеличение 18 000.  
Обр. Нл-4. Нижние Лужки



Смектит. "b" = 9.03А. Увеличение 43 000.  
Обр. Нл-5. Нижние Лужки

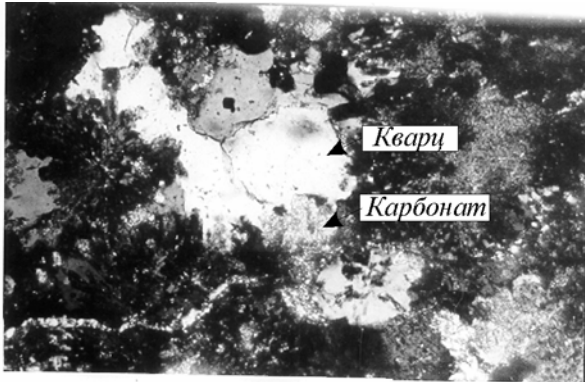


Каолинит. "b" = 8.99А. Увеличение 47 000.  
Обр. Нл-7. Нижние Лужки

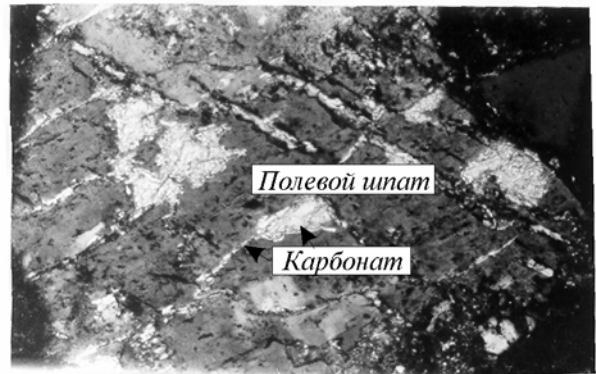
**Фото 3.** Глинистых минералы под электронным микроскопом. Аналитик: Н.Н. Баринов, ДВГИ ДВО РАН

Следовательно, вторичные минералы, полученные расчетным путем для рассматриваемых объектов, в целом соответствуют природным наблюдениям, что позволяет говорить о применимости методов равновесной термодинамики для данной системы.

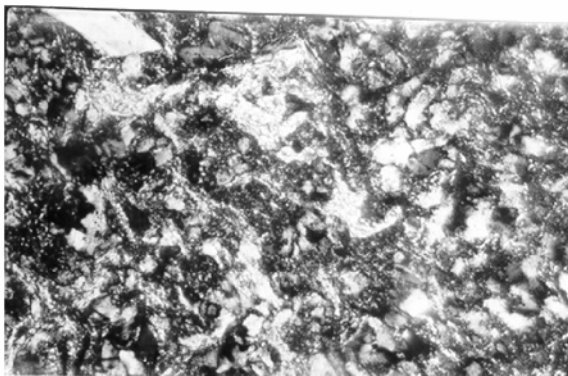
В зависимости от состава субстрата и степени его выветрелости меняется величина индекса насыщения, и могут появляться другие глинистые минералы, например смектит для вулканогенно-осадочных и эффузивных пород. Другой особенностью вод является их пересыщенность по отношению к цеолитам и альбиту. Наличие вторичных глинистых минералов, цеолитов и альбита подтверждается экспериментально. Появление новообразованного альбита в водовмещающих гранитах Шмаковского месторождения удивительно, поскольку исходный альбит неустойчив в зоне гипергенеза; правда, скорость его растворения при существующих рН шмаковской воды (5 – 6.4) минимальная (рис. 24). В то же время, появление альбита в минерализованном источнике Медвежье снимает противоречие по поводу относительно низкой концентрации натрия в водах этого источника в сравнении с другими проявлениями. Заметим, что среди водовмещающих пород водосбора ист. Медвежье имеются граниты, обогащенные натрием (табл. 2). Другой особенностью углекислых вод является недонасыщенность их по отношению



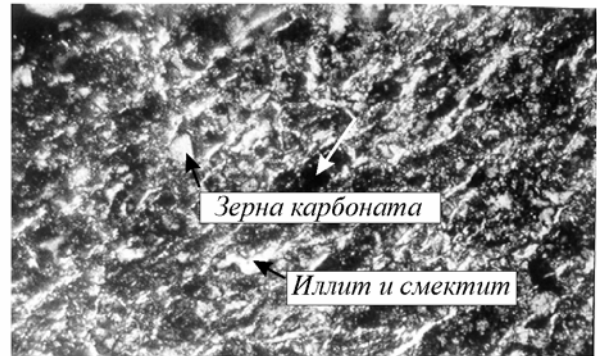
Обр. 10/2. Месторождение Горноводное. Литокристалловый туф кислого состава. Развитие вторичного кварца и карбонатов по сферолитовой массе туфа



Обр. 13/1. Месторождение Горноводное. Игнимбриг. Избирательное замещение плагиоклаза карбонатом.



Обр. НЛ-7. Нижние Лужки. Фельзит. Замещение вулканического стекла иллитом и смектитом (светлое)



Обр. НЛ-4. Нижние Лужки. Литокристалловый туф кислого состава. Развитие иллита и смектита (светлое). Видны отдельные зерна вторичного кальцита

**Фото 4.** Шлифы основных типов пород месторождений Горноводное и Н. Лужки (увеличение  $\times 100$ )

к кальциту, и только для Шмаковского месторождения и источника Большой Ключ наступает незначительное пересыщение по отношению к арагониту, а для шмаковской воды – дополнительно к доломиту. Образование арагонита следует рассматривать как метастабильную фазу. Формирование доломита в источнике Медвежье связано с его переотложением, поскольку среди вмещающих пород имеются скарнированные породы, содержащие магний (до 21.4%) и кальций (до 31.5%), растворение которых приводит к освобождению этих элементов и осаждению доломита, учитывая высокие концентрации кальция и магния. Следовательно, можно сказать, что источники с минерализацией  $< 1$  г/л находятся на стадии накопления кальция. Источники с большей минерализацией (Медвежье, Н. Лужки, Горноводное) прошли этап накопления кальция, а ист. Медвежий и натрия.

Как известно, на состав вод и ассоциаций вторичных минералов существенное влияние оказывает соотношение вода/порода, влияние этого фактора для зоны активного водообмена для основных типов пород показано в работах (Рыженко и др., 2000<sub>1,2,3</sub>). Возникновение альбита и доломита на начальных этапах взаимодействия атмосферные осадки – гранит, по расчетам указанных авторов, возникает, как правило, либо при равном соотношении вода/порода, либо

при отношении вода/порода < 1. В то же время глинистые минералы (каолинит, хлорит) на начальных этапах взаимодействия появляются при значительном преобладании воды.

### 2.1.6. Формы нахождения элементов в углекислых водах

Расчитанные по программе SOLMINEQ, формы нахождения элементов в водных растворах дали следующие результаты (табл. 6).

Таблица 6

Расчетные формы миграции некоторых химических элементов в изученных углекислых водах, полученные на основе расчета по программе SOLMINEQ 94

Элементы	1	2	3	4	5	6	7
B	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>3</sub>
Al	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Al(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> >> Al(OH) <sub>3</sub> ,	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> AlF <sub>3</sub>	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> AlF <sub>3</sub>	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> AlF <sub>3</sub>	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> AlF <sub>3</sub>	AlF <sub>2</sub> <sup>2+</sup> > AlF <sub>3</sub>
Ba	Ba <sup>2+</sup> Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ba <sup>2+</sup> > Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ca	Ca <sup>2+</sup> >> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> >> CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> > Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> >> CaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> >> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> >> CaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> >> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> >> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> > CaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> >> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> > CaSO <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup> > Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> > CaSO <sub>4</sub>
Fe	Fe <sup>2+</sup> >> Fe(OH) <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> >> FeSO <sub>4</sub>
K	K <sup>+</sup> >> KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Mg	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> >> MgF <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> >> MgSO <sub>4</sub>	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> > MgSO <sub>4</sub>	Mg <sup>2+</sup> >> Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> > MgSO <sub>4</sub>
Mn	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> > Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
Na	Na <sup>+</sup> >> Na(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> >> Na(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> > Na(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> >> Na(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> >> Na(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> >> Na(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
Sr	Sr <sup>2+</sup> >> Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> > Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> > Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> > Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> >> Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> >> Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup> >> Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
U	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Zn	Zn <sup>2+</sup> Zn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup> Zn(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup> Zn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zn <sup>2+</sup> > Zn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> >> Zn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Pb	Pb <sup>2+</sup> PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup> PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup> PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup> PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup> PbCO <sub>3</sub>
Cu	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl	Cu <sup>2+</sup> >>>CuCl
As	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>

Источники: 1 – Медвежий-2; 2 – Большой ключ; 3 – Нарзанный; 4 – Н. Лужки; 5 – Садовый; 6 – Горноводное скв.1; 7 – Горноводное скв. 2. Знак > обозначает преобладание в несколько раз; >> преобладание на порядок.

Начнем с железа. Как отмечалось выше, на диаграмме Eh-pH рассматриваемые воды находятся на границе поля устойчивости двух- и трехвалентного железа, и только Горноводненские воды – в поле двухвалентного железа (рис. 28). Более низкий окислительно-восстановительный



потенциал горноводненных вод объясняется тем, что замеры проводились на самоизливающих скважинах, которые поставляли воду с глубины 300 м и не было влияния поверхностных вод и кислорода атмосферы. Согласно термодинамическим расчетам, основной формой нахождения железа является двухвалентная форма, что приводит к формированию сидерита. Соединение  $\text{FeSO}_4$  находится в резко подчиненном количестве, а  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  отмечено только для Медвежьего источника.

Марганец находится в основном в двухвалентной форме, иногда почти в равных количествах в виде соединения с гидрокарбонат-ионом (в Медвежьем источнике). В источнике Большой Ключ основной формой является только двухвалентный марганец. На диаграмме Eh-pH все рассматриваемые воды находятся в поле устойчивости  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 27).

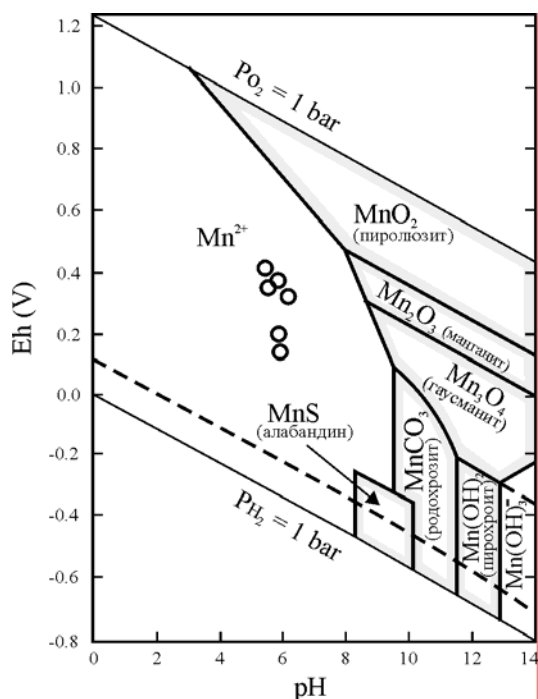


Рис. 27. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: Mn-C-S-O-H (25°C, 1 бар)

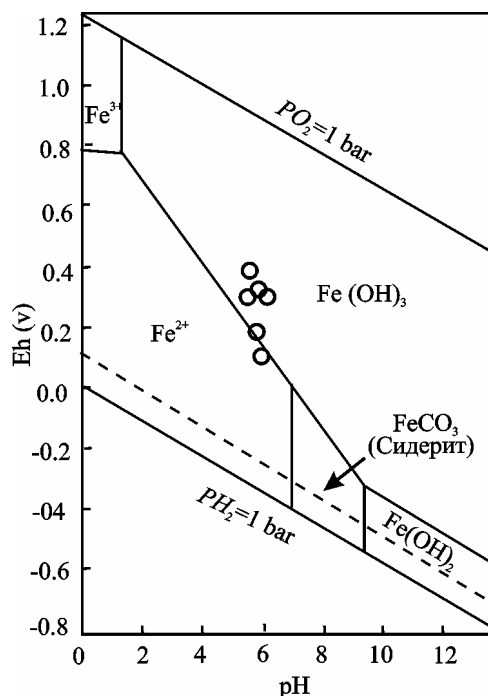


Рис. 28. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: Fe-C-O-H (25°C, 1 бар)

Калий, натрий, магний и кальций, вероятно, присутствуют в водах в ионной форме  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (табл. 6), в незначительных количествах натрий, магний, кальций, барий и стронций могут связываться с гидрокарбонат-ионом, причем для источника Большой Ключ формы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$  находятся примерно в равных количествах. Наряду с этим для Медвежьего источника возможно существование фторида магния, а для Горноводненной группы – сульфата магния (табл. 6).  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в Медвежьем источнике находятся примерно в равном количестве с формами  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)^+$  и  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)^+$ . На диаграмме Eh-pH

рассматриваемые нами воды располагаются в поле устойчивости  $Mg^{2+}$  (рис.29). Мышьяк находится исключительно в виде соединения  $H_3AsO_3$  (табл. 6). На диаграмме Eh-pH углекислые воды Сихотэ-Алиня располагаются в поле мышьяковистой кислоты (горноводненские воды) и в поле  $H_2AsO_4$  (рис. 30).

Для алюминия основными формами нахождения являются фторидные соединения (табл. 6) и только в Медвежьем источнике гидратные формы находятся примерно в равных количествах с фторидными. Для свинца основными формами нахождения являются  $PbCO_3$  и  $Pb^{2+}$ . На диаграмме Eh-pH углекислые воды попадают в поле устойчивости  $PbCO_3$  (рис. 31). Для цинка основной формой является  $Zn^{2+}$ , но для ряда источников его соединения с гидрокарбонат-ионом также являются важными. На диаграмме Eh-pH углекислые воды располагаются в поле устойчивости  $Zn^{2+}$  (рис. 32). Основной формой нахождения меди является ионная форма. Бор находится исключительно в форме  $B(OH)_3$  а уран в форме  $UO_2CO_3$ . Рассчитанные формы нахождения элементов в целом согласуются с данными, приведенными в работах (Колотов, 1992; Крайнов, Швец, 1992; Рыженко и др., 2000<sub>1,2,3</sub>).

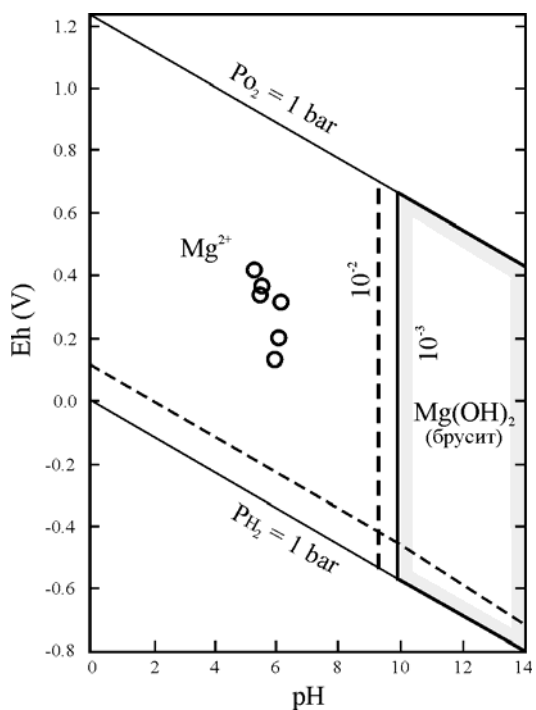


Рис. 29. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: Mg – O – H (25°C, 1 бар)

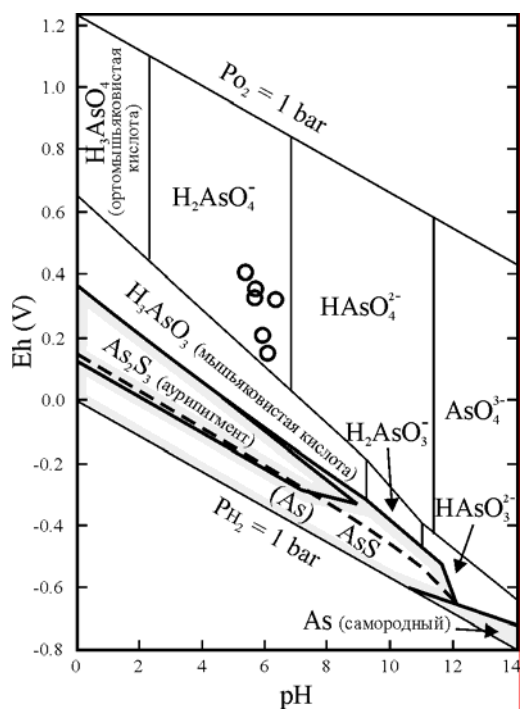


Рис. 30. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: As – S – O – H (25°C, 1 бар)

Полученные данные по вторичным минералам позволяют заключить, что наиболее активно процессы взаимодействия вода – порода прошли в гранитных породах Шмаковского месторождения. Активный водообмен в зоне гипергенеза и гранитный субстрат способствовали бы-

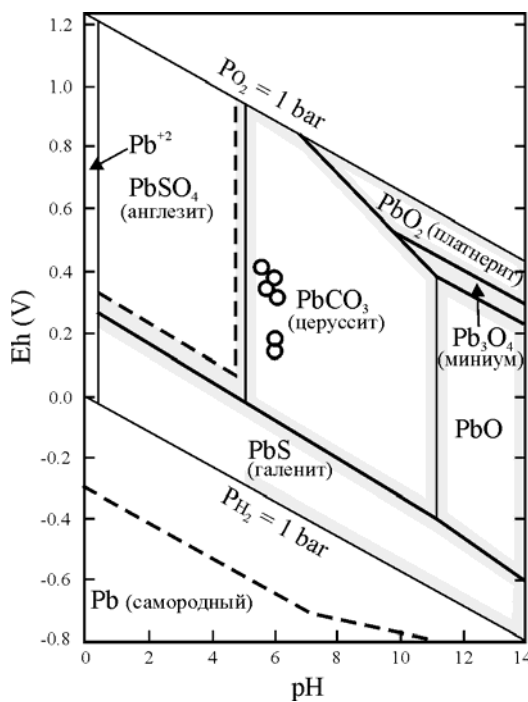


Рис. 31. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: Pb-C-S-O-H (25°C, 1 бар)

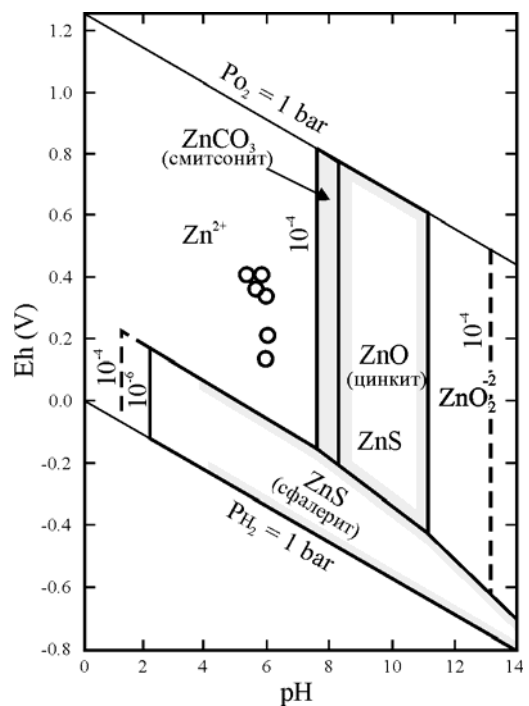


Рис. 32. Углекислые воды Сихотэ-Алиня на Eh-pH диаграмме Брукинса (Brookins, 1988). Система: Zn-C-S-O (25°C, 1 бар)

строму удалению катионов и формированию каолинита. Образование глинистых минералов происходит путем их осаждения из раствора (Шварцев, 1998), а не трансформационным путем. Трансформационный путь больше подходит для процессов катагенеза-метаморфизма, при увеличении температуры и давления, в этом случае формируется серия промежуточных смешаннослойных минералов, как было показано нами на примере трансформации смектита в хлорит (Чудаев, 1978). Среди изученных нами глинистых минералов не было встречено смешаннослойных образований.

Обычно в зоне активного водообмена вода неравновесна по отношению к первичным алюмосиликатам и равновесна к вторичным минералам, образованным в результате взаимодействия вода – первичные алюмосиликаты (Шварцев, 1978, 1982, 1991, 1998). Применительно к Шмаковскому месторождению воды неравновесны прежде всего к альбиту и кальциту, но далеко зашедшие процессы разложения гранитных пород привели к формированию здесь вторичного альбита и карбонатов. Широкое развитие иллита и смектита при незначительном количестве каолинита в водовмещающих породах Восточного Сихотэ-Алиня, горный рельеф и другие факторы свидетельствуют о развитии здесь менее зрелой линейной коры выветривания, формирующейся в зоне гипергенеза.

Указанные различия отражаются и в поведении элементов. Показательны в этом плане формы нахождения алюминия и железа в углекислых водах. Только на Шмаковском месторож-

дении количественные соотношения фторидных и гидратных форм алюминия в воде равны, тогда как для остальных углекислых вод характерны только фторидные комплексы (табл. 6). Для железа на Шмаковском месторождении наряду с ионной формой возможна форма  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ . В остальных группах вод Центрального и Восточного Сихотэ-Алиня преобладает ионная форма железа и возможна форма  $\text{FeSO}_4$ .

### 2.1.7. Газовый состав

Само название вод – углекислые свидетельствует о том, что основным газом является углекислый газ. Как мы видели выше, растворенный углекислый газ является одним из основных компонентов воды, от которого во многом зависит ее геохимический облик. Согласно сводке Н.М. Богаткова (1962), содержание углекислого газа для отдельных источников является доминирующим. Нами был определен газовый состав двух крупнейших месторождений углекислых вод Приморья: Шмаковского и Горноводненского и показано, что доля углекислого газа достигает 99% от суммы газов (Чудаева и др., 1999). Сотрудниками Гидрогеологической экспедиции Приморгеолкома в течение ряда лет методом прямого титрования на основных проявлениях углекислых вод было определено, что содержания растворенного и свободного  $\text{CO}_2$  составляют сотни и тысячи миллиграммов на литр, значительно превосходя значения в окружающих пресных водах. Так, возле месторождения Горноводное в окружающих подземных водах содержится от 8.8 до 52.8 мг/л  $\text{CO}_2$ , в то же время на самом месторождении, как показывают наши данные, эта величина варьирует от 1000 до 2100 мг/л (Чудаева и др. 1999; Чудаев и др. 2000),

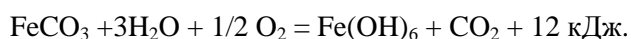
Таблица 7

Рассчитанное парциальное давление для углекислых вод Сихотэ-Алиня

Источники	$P_{\text{CO}_2}$ (бар)
Авдеевский	0.9
Остропочный	0.87
Старошмаковский	0.3
Медвежий	1.7
Большой ключ	1.8
Фабричный	1.1
Неробинский	0.9
Пуховский	1.7
Нарзанный	0.9
Н. Лужки	1.3
Садовый	0.75
Горноводненский-1	0.8
Горноводненский-2	1.5
Горноводненский (Юргановский)	0.7
Горноводненский (пресные подземные)	0.08

при этом газовый фактор (т.е. отношение объема газа к объему воды) иногда превышает 1 (Челноков, 1997). Рассчитанное нами парциальное давление углекислого газа показывает, что оно меняется в широких пределах – от 0.3 до 1.8 бар (табл. 7). Естественно возникает вопрос об источнике углекислого газа в рассматриваемых минеральных водах. Остановимся на этом вопросе более подробно. Возникновение  $\text{CO}_2$  возможно биохимическим путем – в результате окисления аэробными бактериями органического вещества; при метаморфизме осадочных пород, в первую очередь карбонатов; при образовании бурого угля и особенно при его переходе в каменный; за счет эксгаляций на завершающих стадиях магматизма и, наконец, за счет дегазации мантии. При высокотемпературном метаморфизме разложение

карбонатов идет по реакции:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Согласно данным Р.С. Крайнова и В.М. Швеца (1992), наибольшее количество углекислого газа возникает в интервале температур 360-400°C. В зависимости от геотектонических условий и интенсивности поступления  $\text{CO}_2$  происходит насыщение вод самого разного генезиса и состава. При метаморфизме органического вещества в осадочных породах, особенно растительных остатков почв, а также при образовании бурого угля и при переходе его в каменный освобождается большое количество  $\text{CO}_2$ , при этом, нужно отметить, возникает метан, количество которого резко возрастает при переходе бурого угля в каменный. Микробный аэробный путь образования  $\text{CO}_2$  вблизи поверхности обусловлен деятельностью бактерий типа *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Gallionella* и др. (Крайча, 1980). Виды типа *Gallionella ferruginea* откладывают в своей протоплазме гидроокислы железа, при этом возникает  $\text{CO}_2$ , согласно реакции



Так как реакция носит экзотермический характер, указанные бактерии встречаются в большем количестве в холодных водах при температуре 5-10°C.

Среди рассмотренных источников углекислого газа наиболее вероятным является его неорганическое происхождение. Во-первых, образование такого количества  $\text{CO}_2$ , которое мы имеем в углекислых водах Сихотэ-Алиня за счет бактериальной деятельности невозможно. Во-вторых, данные по  $\delta^{13}\text{C}$  полученные нами (Чудаев и др., 2000, Chudaev et al., 2001), свидетельствуют, что значения указанного изотопа слишком "тяжелы", чтобы быть органического происхождения (табл. 8). Вряд ли возможно поступление значительного количества  $\text{CO}_2$  за счет метаморфизма углей и осадочных толщ, богатых органическим веществом, хотя угленосные бассейны достаточно широко распространены в Приморье (главным образом на юге края). Метаморфизм углей сопровождается выделением не только углекислого газа, но и метана. По нашим данным, содержания метана в углекислых водах меньше тысячной доли процента (Чудаева и др., 1999). Наряду с этим мала доля углекислого газа, возникшего за счет разложения в высокотемпературных условиях (при метаморфизме высоких ступеней) карбонатных пород. На траверзе от Шмаковского месторождения до Горноводненского литологический состав пород значительно варьирует – от чисто эффузивных на востоке Сихотэ-Алиня и эффузивно-осадочных в центральной его части до осадочных, метаморфических и интрузивных пород на западе Сихотэ-Алиня (Шмаковское проявление). Карбонатные породы (мрамора) присутствуют только на Шмаковском месторождении. В то же время, данные по  $\delta^{13}\text{C}$  показывают, что этот изотоп имеет облегченные значения, по отношению к морским карбонатам на всем интервале Западный – Восточный Сихотэ-Алинь. Следовательно, косвенные признаки показывают, что и метаморфизм карбонатов не может быть основным источником углекислого газа. Безусловно, использование только дан

Т а б л и ц а 8

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в газах вулканов

Вулкан	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Поас (Коста Рика)	-5 до -10
Аренал (Коста Рика)	-2.5 до -3
Момотомбо (Никарагуа)	-2.5 до 3.0
Сан-Кристобаль (Никарагуа)	-2.2
Мерапи (Индонезия)	-3.7 до 4.1
Гуаделупе (Антильские о-ва)	-5.1 до -3.6
С. Хеленс (США)	-11.5
Нгаруе хое (Н. Зеландия)	-11.5
Вулкано (Аэолиан о-в, Италия)	-2
Ел Чинчснот (Мексика)	-3.9
Мутновский (Камчатка, Россия)	-2.1 до -6.1
Килауа (Гавайский о-ва, США)	-3.4

Данные по Мутновскому вулкану (Луговая и др., 1987); Килауа – (Hoefs, 1996), остальные – Javoy et al., 1986.

ных по  $\delta^{13}\text{C}$  еще не свидетельствует об источнике углерода в силу его быстрого фракционирования. Этот вопрос был подробно рассмотрен в ряде работ (Галимов, 1968, 1984; Javoy et al., 1986; Wrigly et al., 1988, Zhang et al., 1995 и др.). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в алмазах, карбонатах, включениях в базальтах MORB могут колебаться в довольно значительных пределах – от -2.5 до -32.5‰; правда, большинство исследуемых проб попадают в поле значений  $\delta^{13}\text{C}$  от – 5 до -8‰ (Javoy et al., 1986; Hoefs, 1996). Значительное облегчение значений по  $\delta^{13}\text{C}$  для отдельных образцов, имеющих заведомо глубинное происхождение (связанных с мантией), объясняется механизмом потери газов (outgassing) мантией в зоне субдукции (Javoy et al., 1986). В связи с этим, интересно рассмотреть значения  $\delta^{13}\text{C}$  в газах вулканов, расположенных в островодужных системах или активных континентальных окраинах, газы которых в меньшей мере подвержены контаминации и фракционированию и в большей степени отражают мантийную метку углерода. Отметим, что для вулкана Килауа значение, близкое к -3‰, довольно постоянно и наблюдалось на протяжении 25 лет.

В табл. 9 приведены значения  $\delta^{13}\text{C}$  для изученных углекислых вод. Обращает на себя внимание разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  от -4.19 до -8.19‰. Эти значения являются "утяжеленными" по отношению к органическому углероду и "облегченными" относительно углерода морских карбонатов. В случае фракционирования изотопов углерода в углекислых водах разброс значений должен быть широким, так как исследуемые воды располагаются в совершенно различных геологических структурах, с различным литологическим составом пород. Логично было бы связать поступление углекислого газа из затухающих магматических очагов, учитывая, что на отдельных участках фиксируются следы этой деятельности в виде вулканитов плиоценового

возраста (Шмаковская группа). В то же время на участках разгрузки минеральных вод, расположенных в зоне Центрального Сихотэ-Алиня, признаков третичного вулканизма нет, в Восточном Сихотэ-Алинском вулканогенном поясе (его южной ветви) активный вулканизм закончился в верхнем мелу. Для решения вопроса об источнике углерода обратимся к составу инерт-

Таблица 9

Инертные газы и  $\delta^{13}\text{C}$  в углекислых водах Сихотэ-Алиня

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	Воздух
$^4\text{He}$ (ppm)	5.48	71.0	3.16	50.7	3.65	13.7	95.0	
$^{20}\text{Ne}$ (ppm)	4.89	23.2	0.121	18.7	0.939	1.75	4.96	
$^{36}\text{Ar}$ (ppm)	5.14	26.3	0.32	20.8	1.57	3.52	7.36	
$^{40}\text{Ar}$ (ppm)	1520	7810	96.7	6180	462	1070	2200	
$^{84}\text{Kr}$ (ppm)	0.116	0.615	0.0132	0.467	0.0434	0.106	0.198	
$^{132}\text{Xe}$ (ppm)	0.0058	0.033	0.0013	0.0231	0.00265	0.0062	0.0116	
$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	4.058	6.331	6.13	5.157	3.249	4.595	6.525	1.399
R/Ra*	2.9	4.52	4.38	3.68	2.32	3.28	4.66	
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	1.12	3.06	26.2	2.71	3.89	7.82	19.2	0.32
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	9.817	9.808	9.848	9.822	9.829	9.820	9.804	9.80
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	0.0289	0.0290	0.0290	0.0290	0.0290	0.0290	0.0289	0.029
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	0.1877	0.1886	0.1879	0.1880	0.1878	0.1880	0.1879	0.188
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ( $\cdot 10^{-6}$ )	295.15	297.17	302.01	297.00	295.49	303.94	298.36	296.0
$\text{C}/^3\text{He}$ ( $\cdot 10^7$ )	2		1.7		2.8			
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	-4.19	-8.19	-7.02	-5.44	-5.67	-5.58	-5.19	

1, 2 – Медвежий и Авдеевский; 3 – Большой ключ; 4 – Садовый; 5 – Нарзанный; 6 – Н. Лужки; 7 – Горноводное. R/Ra =  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (образца)/ $^3\text{He}/^4\text{He}$  (воздуха)

ных газов в углекислых водах Сихотэ-Алиня. Инертные газы, в первую очередь изотопные отношения гелия, являются крайне важным инструментом в понимании генезиса газовой составляющей вод. Одними из первых обратили на это внимание Б.А. Мамырин, И.Н. Толстихин, Г.С. Ануфриев, И.Л. Каменский (1969), которые показали, что в гидротермах находится избыточное количество  $^3\text{He}$ . В настоящее время известно, что  $^3\text{He}$  в большей степени отражает мантийный субстрат, тогда как радиогенный изотоп  $^4\text{He}$  коровый. Благодаря значительному фракционированию указанных изотопов их соотношение широко применяют для установления происхождения газов, используя для этого отношение летучего элемента в газе (например углерода) к заведомо мантийному  $^3\text{He}$ . Работами И.Н. Толстихина, Б.А. Мамырина, В.И. Герасимовского, И.Л. Каменского, Б.Г. Поляка, В.И. Кононова, И.С. Ломоносова, Е.В. Пиннекера, Ю.А. Шуколюкова и других были получены первые результаты по соотношению изотопов гелия в термальных водах Камчатки, Сахалина, Исландии, Байкальского рифта (Толстихин и др., 1975; Мамырин и др., 1974; Каменский и др., 1974; Каменский и др., 1976; Кононов и др., 1974; 1982;

Поляк и др. 1992; Pinneker et al., 1995), Для некоторых проявлений вод Восточного Сихотэ-Алиня А.Н. Боголюбовым и др., (1984) были получены данные по соотношению изотопов гелия. Для углекислых вод Сихотэ-Алиня нами (Чудаев и др. 2000; Chudaev et al., 2001) были проведены целенаправленные исследования с использованием современного оборудования. Концентрация и изотопные отношения благородных газов приведены в табл. 9. Нормированное по отношению к воздуху значение  $R/R_a = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}(\text{образца})/{}^3\text{He}/{}^4\text{He}(\text{воздуха})$  колеблется – от 2 до 4, и не связано ни с возрастом, ни с составом пород изученных территорий. Заметим, что для базальтов MORB это значение равно 8. Следовательно, мы можем говорить об участии глубинного гелия в газовой составляющей вод. Соотношение изотопов неона и аргона показывает, что они близки таковым воздуха, что позволяет говорить об их атмосферном происхождении (табл. 9, рис. 33). Зная соотношение  $\text{Ne}/\text{Ne}$  и полагая, что неон имеет воздушную природу, можно определить долю воздушного гелия в пробе. Как отмечается в работе И.Л. Каменского и др. (1976), эту долю лучше вычислять по неону, а не по аргону в силу того, что отношение между гелием и неоном незначительно изменяется при растворении воздуха в воде, тогда как гелий-аргоновое соотношение изменяется почти в пять раз. Доля воздушного гелия вычислялась по формуле:  $\text{He}(\text{возд})/\text{He}(\text{изм.})= 0.32/(\text{He}/\text{Ne})_{\text{изм.}}$ . Как показали расчеты, для большинства проявлений углекислых вод доля воздушного гелия составляет первые проценты. Исключением является источник Медвежий-2, в котором эта величина, равна 28%. Знание доли воздушного гелия дает возможность оценить значение отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  для глубинного гелия, до смешивания его с гелием атмосферы, который приносится циркулирующими водами. Фактически глубинный гелий представлен двумя составляющими: гелием коры и гелием мантии. Для этих целей нами использована формула, предложенная в работе И.Л. Каменского и др. (1976):



$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{глуб.}} = \{({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{изм.}} - ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{возд.}} \cdot (\text{He-возд}/\text{He-изм.})\} / 1 - (\text{He-возд}/\text{He-изм.}),$$

где He-возд/He-изм. является отношением атмосферного гелия ко всему измеренному гелию, найденному нами ранее.

В большинстве случаев полученные величины отношений  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{глуб.}}$  достаточно близки к измеренным, что свидетельствует о слабом влиянии атмосферного гелия. Сложнее оценить долю мантийного гелия. Существует несколько подходов для такой оценки. Один из них предложен в работе И.Л. Каменского и др. (1976) и основан на использовании формулы:

He-мантий./He-изм. =  $\{(D-B) - (\text{He-возд.}/\text{He-изм.})(A-B)\} / (C-D)$ , где A, B, C, D – изотопные отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  соответственно атмосферы, коры, мантии и измеренное. Проблема состоит в выборе соотношений для мантии и коры. Если для мантии большинством исследователей принимается величина  $30 \cdot 10^{-6}$ , то для коры в зависимости от ее состава эта величина варьирует от  $n \cdot 10^{-5}$  в литиевых до  $n \cdot 10^{-9}$  в радиоактивных минералах. В гранитах соотношение изменяется от  $n \cdot 10^{-7}$  до  $n \cdot 10^{-8}$  (Каменский и др., 1976). В целом для коры континентов соотношение изменяется от  $0.005 \cdot 10^{-6}$  до  $0.3 \cdot 10^{-6}$ , поэтому точность расчетов зависит от того, какое отношение  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  взято в конкретном случае. Если принять максимальное значение  $0.3 \cdot 10^{-6}$ , то доля мантийного гелия для изученных вод будет в пределах 10%-21%, причем максимальные значения 20-21% будут характерны для Авдеевского источника Шмаковской группы, Садового источника и Горноводненского месторождения. На наш взгляд, рассмотренный способ дает заниженные ре-

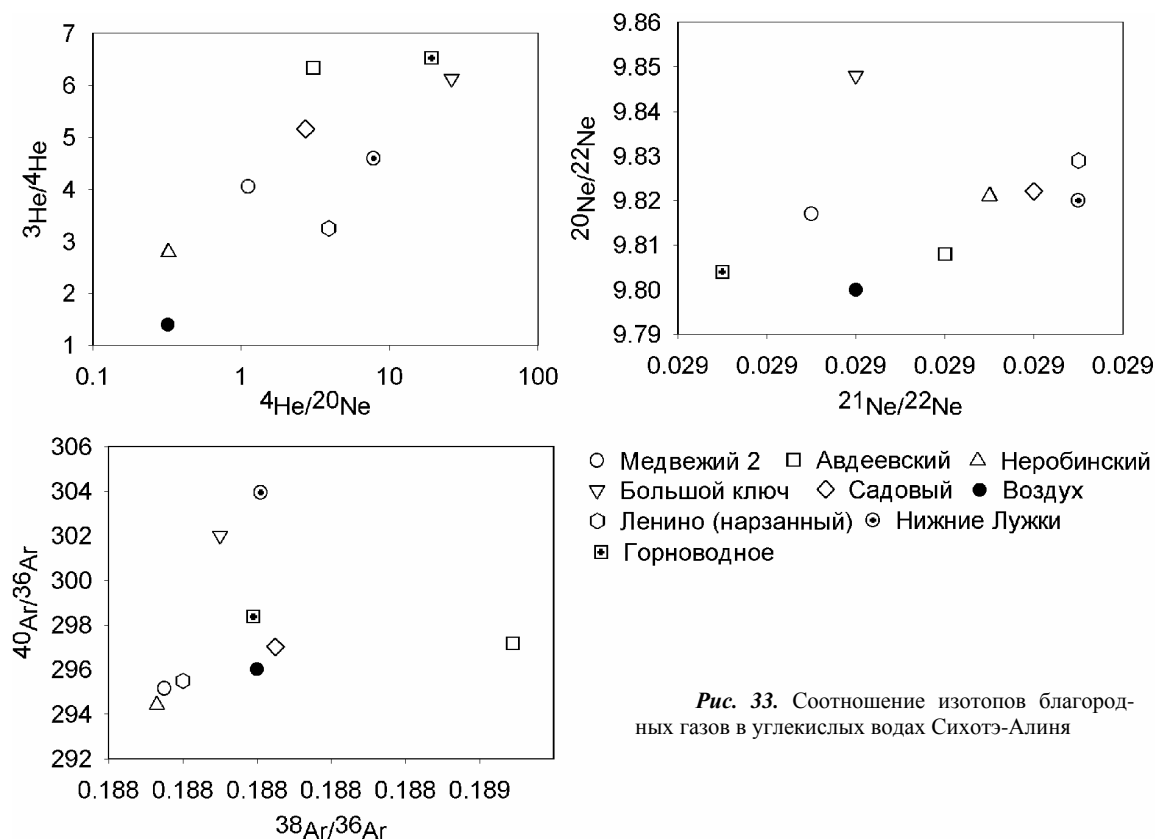


Рис. 33. Соотношение изотопов благородных газов в углекислых водах Сихотэ-Алиня

зультаты для мантийного гелия. Нами проведено сравнение данных по оценке доли мантийного гелия в известных проявлениях Камчатки, полученных разными авторами. Ю. А. Таран и др. (1988), указывают, что на Дачном участке доля мантийного гелия достигает 80 %, а на Вилучинском 100%, тогда как по данным И.Л. Каменского и др. (1976) на Дачном участке доля мантийного гелия составляет всего 25%. Занижение доли мантийного гелия, получаемой по формуле И.Л. Каменского, отмечается нами и для Курильской островной дуги. Сравнение значений мантийного гелия в зонах с современной вулканической деятельностью в пределах Тихоокеанского кольца свидетельствует, что эта доля достаточно высока, как правило выше 80%. (Poreda, Craig 1989).

Другой способ основан на использовании эмпирических коэффициентов в формуле:  $\% \text{He}_{\text{мантии}} = n \cdot (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{измеренное}} / (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{атмосферное}}$ . Возникает проблема выбора коэффициента. Например, для Байкальского рифта выбран коэффициент равный 12.5 (Pinneker et al., 1995). Если использовать этот коэффициент, то доля мантийного гелия в изученных водах будет составлять от 29 до 58%. На наш взгляд, использование коэффициента 12.5 дает более реальные результаты по мантийному гелию в изученных пробах. Таким образом, максимальные концентрации мантийного гелия приурочены к зоне сочленения Ханкайского массива со структурами Западного Сихотэ-Алиня (Авдеевский источник – Шмаковская группа; источник Большой Ключ, расположенный на стыке Самарского и Нахимовского террейнов и месторождение Горноводное, локализовано в Восточно-Сихотэ-Алинском вулканическом поясе в Ольгинской вулканогенно-тектонической структуре).

На рис. 34 приведены данные по содержанию  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в термальных водах Тихоокеанского кольца с включением Байкальского рифта. Данные взяты из работы Пореды и Крейга (Poreda, Craig, 1989) с дополнениями по Камчатке (Каменский и др., 1976; Таран и др., 1989). Байкальскому рифту (Поляк и др., 1992; Pinneker et al., 1995), Сихотэ-Алиню (Чудаев и др., 2000, Chudaev et al., 2001), Курильским островам (Чудаев и др. 2003). Приведенные данные показывают, что современные островодужные системы Тихоокеанского кольца, горячие точки, имеют достаточно высокое отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , тогда как стабильные структуры, не испытавшие тектономагматической активизации, характеризуются крайне низкой величиной  $^3\text{He}/^4\text{He}$  – как правило, меньше единицы. Например, для Китайской платформы, расположенной близко к Западному Сихотэ-Алиню, отношение изотопов гелия, нормированного по отношению к воздуху, равно 0.37-0.48. Данные, полученные нами по Сихотэ-Алиню, свидетельствуют о высокой «проницаемости» зон разломов, т. е. высокой тектонической активности. Было замечено, что в пределах единой геотектонической структуры флюиды любого типа содержат гелий примерно с одинаковым изотопным соотношением (Толстихин, 1986). Б.Г. Поляком (1979, 1988) показано, что соотношение изотопов гелия сопоставимо с возрастом тектономагматической активизации

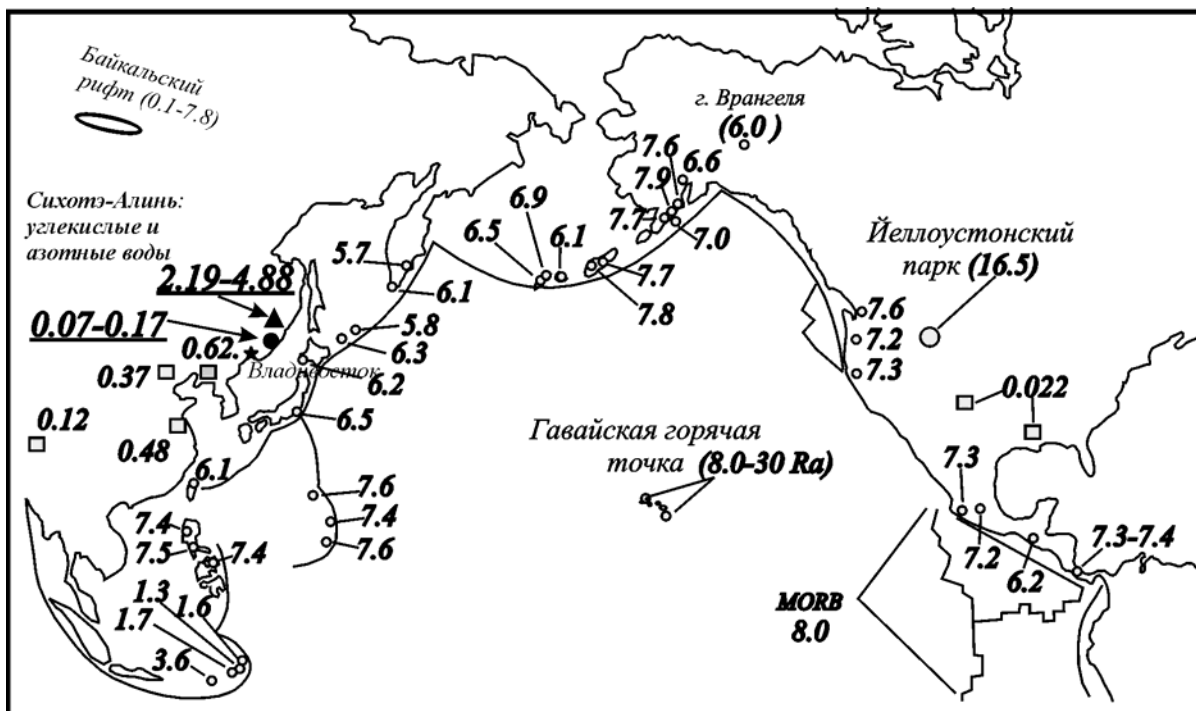


Рис. 34. Соотношения изотопов гелия ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) нормированные по отношению к воздуху в Тихоокеанском кольце (Poreda, Craig, 1989). По углекислым водам Сихотэ-Алиня и Курильским островам данные Чудаева О.В. и др. (2000, 2003), азотным – Боголюбова и др. (1984), по Байкальскому рифту – Поляка Б.Г. и др. (1992), Pinneker et al. (1995)

структур. Используя зависимость, предложенную Б.Г. Поляком, можно отметить, что последняя тектоно-магматическая активизация (имеется в виду вулканизм) проявилась 8-10 млн. лет назад. Заметим, что излияние базальтов на Западном Сихотэ-Алине происходило, по геологическим данным, примерно в этот период времени. Фактически Сихотэ-Алинская система занимает промежуточное положение между активными современными островными дугами и более стабильными участками.

Следует отметить, что при прочих равных условиях толщина коры определяет долю  $^4\text{He}$ . Согласно данным А.М. Петрищевского (1988), толщина коры Сихотэ-Алинской системы в среднем составляет 27-30 км и не испытывает значительного изменения с запада на восток. Следовательно, в нашем случае можно говорить, что существующие вариации в изотопных соотношениях гелия, скорее всего, отражают проницаемость коры, а не ее толщину. Левосторонние сдвиги по основным разломам Сихотэ-Алиня играли и играют ведущую роль в тектонике данного региона (Уткин, 1989). Известно, что Приморье относится к областям с высокой сейсмической активностью. Следовательно, можно предполагать, что активные разломы Сихотэ-Алиня играют существенную роль в поставке глубинных газов, в первую очередь гелия.

Как отмечалось выше, отношение летучих к  $^3\text{He}$  часто используется для определения источника летучих, при этом допускается, что химически активные и инертные газы покидают недра Земли в одинаковой пропорции и могут сохранять это соотношение до выхода в атмосферу (Толстихин, 1986; Прасолов, Толстихин; 1987; Marthy, Jambon, 1987; Lollar et al., 1997;

Sorey et al., 1998; Evans et al., 1999; Kharaka et al., 1999 и др.). Впервые на постоянство  $C^{13}Ne$  в вулканических стеклах срединно-океанических хребтов обратил внимание (Marthy and Jambon (1987). Было показано, что это значение близко  $2 \cdot 10^9$ , и указанное значение принималось за мантийное. В более поздних работах, особенно по термам Исландии и Камчатки, было показано, что  $C^{13}Ne$  близко величине  $10^7$ , хотя для отдельных терм (где наблюдается меньший вклад ювенильного вещества) это значение поднимается до  $10^{10}$  (Толстихин, 1986; Прасолов, Толстихин, 1987; Прасолов, 1990), а в структурах с развитой континентальной корой, где доля "корового" углекислого газа значительна, это отношение еще выше и может достигать  $10^{12}$ . Рядом исследователей (Sorey et al., 1998, Kharaka et al., 1999), "мантийное соотношение" принимается близким  $10^{10}$ . Оценка мантийного соотношения, равная  $10^7$ , является более аргументированной и основана на расчетных данных и анализе около 800 образцов флюидов (Прасолов, Толстихин 1987). В то же время следует учитывать, что в процессе подъема флюида к поверхности часть углекислого газа может быть утеряна, например, растворена в интерстиционных водах, учитывая, что растворимость углекислого газа на два порядка выше, чем гелия. Для углекислых вод Приморья  $C^{13}Ne$ , рассчитанное для нескольких проявлений, показывает, что эта величина колеблется от  $1.7 - 2.8 \cdot 10^7$  (Чудаев и др., 2000).

Таким образом, более вероятным является глубинное происхождение углекислого газа. Преобладание глубинного углерода в углекислых минеральных водах Сихотэ-Алиня не является исключительным. Если для областей с современной вулканической деятельностью это является очевидным, то в зонах, где вулканическая деятельность завершилась 10-15 млн. лет назад или отсутствует вовсе, это не столь очевидно. Часто подводными каналами глубинного газа могут служить глубинные разломы. В последние годы появляется все больше данных о глубинном происхождении углерода в более стабильных областях земной коры, например в Сардинии (Gaboï et al., 1993), осадочных бассейнах Австрии и Венгрии (Lollar et al., 1997). Для зоны разлома Сан-Андреас в источниках характерен мантийный гелий и углерод (Kharaka et al., 1999).

### **2.1.8. Происхождение углекислых вод Сихотэ-Алиня**

Выяснение происхождения водной компоненты является одной из важнейших задач гидрогеохимии. Для этой цели наиболее надежными индикаторами являются изотопные отношения кислорода и водорода в воде. Нами (Shand et al., 1995; Чудаева и др. 1999; Чудаев и др. 1999; Чудаев и др., 2000, Чудаева, 2003) было показано, что основным источником питания подземных углекислых вод были метеорные воды. Это утверждение хорошо подтверждается диаграммой (рис. 35). Все изученные углекислые и поверхностные воды Приморья располагаются вдоль линии метеорных вод Крэйга (Craig, 1961). Как следует из данной диаграммы, в

процесс водообмена не были вовлечены ни древние захороненные седиментационные воды, ни морские.

Происхождение углекислого газа в изученных водах вероятно связано с дегазацией мантии. Химический облик воды является результатом химических реакций в системе вода – вмещающая порода. При этом процесс взаимодействия вода-порода проходил в основном в зоне активного водообмена. Об этом свидетельствует низкая температура углекислых вод, характер поведения химических элементов, включая РЗЭ, и вторичные минералы, возникающие в результате этих реакций. Закономерности поведения элементов, характерные для пресных вод зоны гипергенеза (Шварцев, 1998), осложняются внешним воздействием – поступлением в водную систему углекислого газа, который переводит раствор в более кислотную область. Это делает среду более агрессивной по отношению к окружающим породам и минералам. Другим процессом, сопровождающим гидролиз, как отмечает С.Л. Шварцев (1998) является нейтрализация образующейся щелочности. В нашем случае появляющийся гидроксил-ион в процессе гидролиза нейтрализуется растворенным углекислым газом по реакции:  $\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$ . При существующем парциальном давлении углекислого газа в рассматриваемых углекислых водах (до 1.8 бар) высвобождаются щелочные элементы, например кальций по реакции:  $2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) + \text{H}_2\text{O} = (\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10})_8 + 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^-$  и образует устойчивый комплекс  $\text{CaHCO}_3^+$ . В связи с неравновесным характером реакций растворения первичных алюмосиликатов в зоне активного водообмена (Шварцев 1998) возрастание гидрокарбонат-иона в растворе будет приводить к возрастанию щелочных элементов и, как следствие, к увеличению щелочности, которая нейтрализуется вновь образуемым гидрокарбонат-ионом за счет поступления "свежих" порций углекислого газа. Подобный процесс будет продолжаться до тех пор, пока существует неравновесие в системе вода-первичные алюмосиликаты и источник поступления углекислого газа в воду, чтобы поддерживать достаточное парциальное давление.

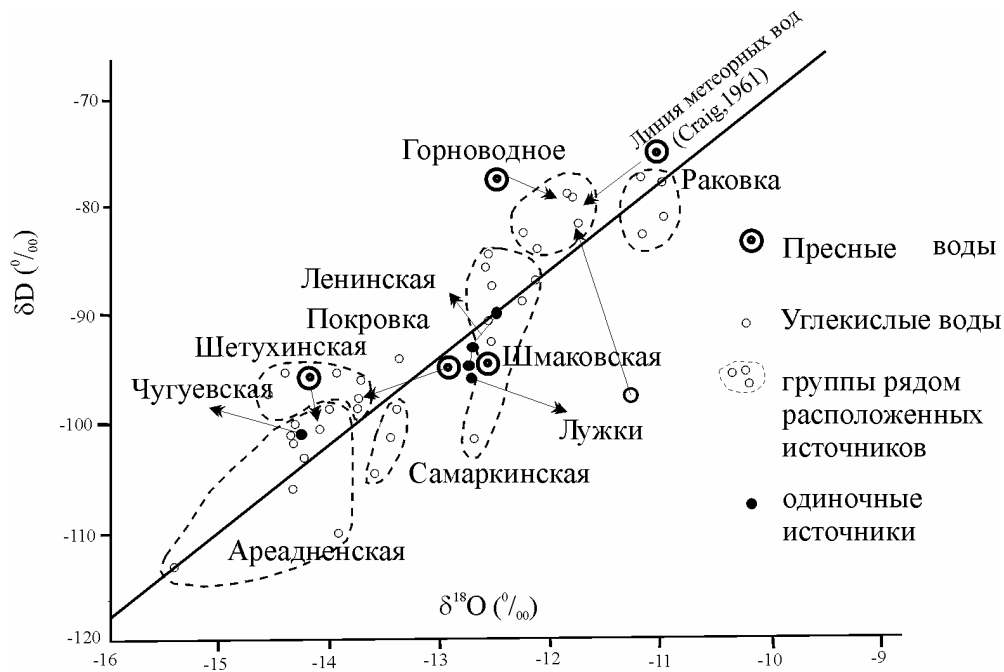


Рис. 35. Соотношение изотопов кислорода и водорода в углекислых минеральных водах Приморья (Чудаева и др., 1999)

Несмотря на высокую скорость водообмена и принадлежность углекислых вод к одному – гидрокарбонатно-кальциевому типу, литологические различия пород также оказали влияние на состав вод. Наиболее ярко это проявилось для Шмаковского месторождения, где водовмещающими породами являются граниты и скарнированные известняки, и углекислых вод Восточного Сихотэ-Алиня, располагающихся в кислых туфах. Это выразилось в разном соотношении основных ионов (больше магния в водах Шмаковской группы и сульфат-иона в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня). Из других элементов в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня больше железа, марганца, молибдена, меди, цезия. Появление в зоне гипергенеза сульфидных руд (Неробинский источник), привело к значительному повышению Al, Zn, As в водах, при невысокой общей минерализации. Несмотря на близкий характер распределения РЗЭ для большинства изученных вод, профиль РЗЭ для Неробинского источника отличается от других, что свидетельствует о разных источниках поступления этих элементов в воды. Для большинства источников - плагиоклазы, для Неробинского –сульфиды. Указанные различия выразились в формах нахождения химических элементов в воде, прежде всего алюминия и железа. Только для Шмаковского месторождения отмечают гидратные формы алюминия и железа.

Таким образом, Na-Ca дождевые воды, попадая в зону гипергенеза, трансформируются в кальций-натриевые, при этом воды низкой минерализации, имеющие тесную связь с поверхностными водами, сохраняют достаточно высокий уровень натрия. Добавление углекислого газа в водную систему приводит к дальнейшему наращиванию концентраций кальция в водах. Если среди водовмещающих пород преобладают кислые разности, то параллельно накоплению каль-

ция в водах будет происходить концентрирование натрия. Увеличение времени взаимодействия воды с вмещающими породами приводит к увеличению минерализации вод и более сглаженному профилю РЗЭ, что при определенных условиях может вызвать образование альбита, по отношению к которому вода изначально не была равновесна.

Таким образом, проведенные исследования углекислых вод Сихотэ-Алиня позволили установить следующее:

1. Изученные воды являются слабоминерализованными. Выделяются две группы: солоноватые с минерализацией  $> 1$  г/л (Медвежий<sup>1,2</sup>, Б. Ключ, Фабричный, Нарзанный, Н. Лужки и Горноводное (скв. 1,2) и пресные с минерализацией  $< 1$  г/л (Авдеевский, Старошмаковский, Остросопочный, Неробинский Садовый, Парубский и Пуховский).

2. Уровень минерализации в углекислых водах прямо пропорционально связан с содержанием гидрокарбонат-иона в водном растворе и, соответственно, с величиной парциального давления углекислого газа. Содержание гидрокарбонат – иона и рН связаны между собой экспоненциальной зависимостью. Основные катионы, а также Li, Ba и Ni имеют сходную связь с рН.

3. Большинство вод находится на стадии первичного накопления кальция. В ряду: метеорная вода – пресная (подземная) - минеральная происходит последовательное накопление кальция и гидрокарбонат-иона. Минеральные воды недосыщенны по отношению к кальций содержащим минералам (кальциту, арагониту и др. ). Только источники Медвежий, Нижние Лужки и Горноводное (скв.2) прошли этап накопления кальция.

4. Несмотря на принадлежность углекислых вод к одному геохимическому типу (гидрокарбонатно – кальциевому) существуют региональные вариации их состава по основным ионам и микроэлементам, отражающие геолого-гидрогеологические условия их формирования (состав водовмещающих пород, и т.д.)

5. Изучение РЗЭ в углекислых водах показало, что общим для них является обогащение (в сравнении со стандартом) тяжелыми элементами по сравнению с легкими. Увеличение минерализации вод, приводит, как правило, к возрастанию концентраций РЗЭ. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует о том, что их поступление в воду связано с растворением одних и тех же минералов, скорее всего плагиоклазов, в то же время для аномального Неробинского источника источником РЗЭ служат сульфиды. По характеру распределения РЗЭ можно предполагать, что формирование Горноводненского месторождения происходило при меньшей скорости водообмена чем остальные. Миграция РЗЭ в углекислых водах осуществляется преимущественно в виде комплекса с гидрокарбонат –ионом и в адсорбированной форме, на тонких коллоидах гидроокислов железа.

6. Соотношение изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что все изученные углекислые и поверхностные воды Приморья располагаются вдоль линии метеорных вод Крэйга. В

процесс водообмена не были вовлечены ни древние захороненные седиментационные ни морские воды.

7. Данные по изотопам углерода и гелия показывают, что значительная их доля в растворенном газе имеют глубинное происхождение.

### **2.1.9. Сравнение углекислых вод Сихотэ-Алиня с углекислыми водами других регионов Дальнего Востока**

Представляет интерес сопоставление состава и условий формирования углекислых вод Сихотэ-Алиня с таковыми водами других регионов. Месторождение "Ласточка" расположено на северо-западе Приморского края. В тектоническом плане это борт Нижне-Бикинской наложенной кайнозойской депрессии, в которой наряду с осадочными породами отмечены небольшие покровы плиоценовых базальтов. Водовмещающими породами являются песчаники и глинистые сланцы флишевой формации юрского возраста. Водовмещающие породы перекрыты четвертичными глинами мощностью до 30 м. Распространение углекислых минеральных вод контролируется зоной разломов, сопровождавших образование депрессий. Углекислые воды, поступающие по зоне дробления, образуют купол растекания в коре выветривания.

Полученные нами данные по составу минеральных вод "Ласточка" свидетельствуют, что они по соотношению основных катионов отличаются от остальных углекислых вод Приморья (Чудаева и др., 1999). Углекислые воды "Ласточка" содержат натрий (487 мг/л) и калий (54.5 мг/л) в количествах, сопоставимых с кальцием, имеют высокое содержание гидрокарбоната ( $> 2000$  мг/л), хотя концентрации хлора и сульфат-иона в них остаются невысокими, как и в остальных углекислых водах Сихотэ-Алиня. Воды слабокислые с  $pH=6$ . Повышены концентрации Li (1547 мг/л), Rb (171.1 мг/л), Cs (47.4 мг/л), а также стронция (6260 мг/л) и бария (3280 мг/л). Согласно нашим данным, воды имеют атмосферное происхождение, влияния седиментационных и захороненных морских вод не отмечено (Чудаева и др., 1999). Источник углекислого газа, скорее всего, такой же, как и для остальных групп минеральных вод Сихотэ-Алиня. В пользу этого говорит геолого-структурное сходство месторождения "Ласточка" с расположенным южнее Шмаковским месторождением и другими изученными проявлениями. Различия состава вод прежде всего обусловлены различием состава водовмещающих пород, среди которых доминируют глинистые сланцы и песчаники (преимущественно аркозового состава) и практически отсутствуют карбонатные породы. С другой стороны, эти воды хотя и формируются в зоне активного водообмена, но скорость водообмена здесь значительно ниже, чем у близ поверхностных проявлений, характеризующихся примерно тем же соотношением основных катионов (Старошмаковское и Авдеевское), т.е. первичное накопление кальция в водах место-



рождения "Ласточка" уже прошло, достигло насыщения, и идет интенсивное вымывание натрия и калия.

Среди других районов Дальнего Востока, где широким распространением пользуются холодные углекислые минеральные воды, отметим Мухенское месторождение (Хабаровский край) и Малкинское месторождение (Камчатка).

Район Мухенского месторождения находится в зоне сочленения складчатых структур Сихотэ-Алиня со Средне-Амурской депрессией. В геологическом строении принимают участие мезозойские образования фундамента, олигоцен-миоценовые осадочные и вулканогенно-осадочные породы, а также плиоцен-нижнечетвертичные базальты. Последние распространены почти по всему району, полностью перекрывая мезозойские и большую часть кайнозойских образований. Фоновые подземные воды являются гидрокарбонатно-кальциевыми, имеют невысокую минерализацию (до 200 мг/л) и распространены повсеместно. Воды нижних горизонтов, как правило, трещинно-жильные с малым дебитом. Углекислые воды распространены локально и приурочены к олигоцен-миоценовым глинистым пескам с гравием и к трещинным зонам мезозойского фундамента. Выделяются два типа углекислых минеральных вод: гидрокарбонатно-натриевые с повышенным содержанием бора (до 250 мг/л) и кремнекислоты (20-78 мг/л) со средней минерализацией (5-14.3 г/л) и гидрокарбонатно-магниевые с кальцием слабой минерализации (0.4-1.7 г/л). Воды первого типа являются исходными, располагаются на более глубоких горизонтах и приурочены к зонам пересечения глубинных разломов северо-восточного и субширотного направлений. Эти зоны являются наиболее ослабленными, и как предполагают гидрогеологи, изучавшие данное месторождение, вдоль этих зон происходит поступление углекислого газа с глубин. Это подтверждается и уровнем концентрации углекислоты в воде, содержание которой убывает по мере удаления от зон разгрузки. Газовая фаза в этих водах состоит преимущественно из углекислого газа (до 99%). Воды второго типа располагаются гипсометрически выше и возникают в результате разбавления грунтовыми водами низкой минерализации исходных вод первого типа. Рассчитанные нами индексы насыщения для вод первого типа (коренных) показывают, что воды пересыщены по отношению к кальциту и альбиту. Таким образом, углекислые воды Мухенского месторождения фактически прошли этап накопления и кальция и натрия, что отразилось в высокой минерализации этих вод и пресыщении их по отношению к кальциту и альбиту. Так же как и углекислые воды Приморья, минеральные воды Мухенского месторождения приурочены к зонам сочленения глубинных разломов с-в простирания с разломами субширотного простирания, что способствовало поступлению углекислого газа из глубины.

Рассмотрим крупнейшее на Камчатке месторождение холодных углекислых вод - Малкинское, которое подробно описано нами (Чудаев и др., 2000). Месторождение приурочено

к стыку южного окончания Центрально-Камчатской депрессии и Срединного метаморфического массива. Тектонический контакт между структурами представляет собой зону разломов субширотного и северо-западного простирания. Гидрогеологические условия района определяются совокупностью факторов, важнейшими из которых являются геолого-структурная обстановка, проницаемость и вещественный состав пород, рельеф и климат. Большая часть территории приурочена к Малко-Начинскому грабену, который является частью Центрально-Камчатской депрессии. Этот грабен является основным структурным фоном, на котором происходило формирование месторождений термальных и углекислых вод. В районе выделяются зона свободного водообмена мощностью 100–200 м, которая характеризуется гидрокарбонатными кальциево-натровыми водами невысокой минерализации, и зона затрудненного водообмена с хлоридно-натриевыми водами высокой минерализации (до 20 г/л). Между зонами существуют постепенные переходы по химическому составу вод. Общее направление движения подземных вод от водосбора, представленного горными сооружениями Ганальского и Срединного массивов, к долине р. Быстрая.

Проанализированы воды известного Малкинского месторождения углекислых холодных вод, локализованного в долине р. Быстрая (Чудаев и др., 2000). Были отобраны воды из двух скважин – № 14 и № 15 (глубина каждой скважины около 600 м). Опробование производилось дважды в августе 1996 г и в 1997 г. Особенностью месторождения является распределение водоносных горизонтов с различной минерализацией на разных глубинах. В интервале глубин 215–652 м вскрыты углекислые воды с минерализацией от 4.5 до 32.5 г/л, причем на нижних горизонтах воды имеют более высокую минерализацию. Максимальный водоприток отмечается на глубинах 200–227 и 245–385 м – для скважины 14, 235–290 и 310–380 м – для скважины 15. Наиболее интенсивный водоприток приурочен к контакту гранодиоритов с туфами. За счет газлифта более высокоминерализованные воды нижних горизонтов смешиваются на верхних горизонтах с менее минерализованными, и таким образом, на выходе скважин получается усредненный состав вод. Содержание углекислого газа очень высокое, рассчитанное нами парциальное давление составило 1.5 атм. Дебит углекислого газа около 1.7 т/сут. Газ активно используется для технических нужд. Судя по данным водопритока в скважинах и температуре вод, их циркуляция осуществляется в пределах первой сотни метров.

Полученные данные свидетельствуют, что воды имеют Na-Ca состав по основным катионам и  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  – по анионам. Содержание натрия достигает 4140 мг/л, тогда как – кальция – 491, гидрокарбонат-иона – 6250 и хлор-иона – 3850 мг/л. Высокая минерализация вод обеспечивается указанными ионами. Температура вод от 9.2 до 12°C; pH вод изменяется от нейтральных до слабокислых. За счет высокой солености вод уровень остальных элементов также достаточно высок. Обращают на себя внимание значительные концентрации железа – до 44.1 мг/л, Li до

11.7 мг/л, Sr до 20.8 мкг/л, Ni до 19.9 мкг/л, Zn до 56.9 мкг/л, Pb до 5.7 мкг/л, Bi до 6.1 мкг/л, Ge до 28.1 мкг/л, Cs до 40.8 мкг/л, Sb до 13.1 мкг/л. Кроме того, можно отметить повышенные содержания Sr – до 11 мг/л, Ba – до 5.3 мг/л. Высокое содержание солей в Малкинских водах приводит к тому, что воды оказываются пересыщенными по отношению к большой группе минералов. Отметим прежде всего кальцит, арагонит, доломит, альбит, а также глинистые минералы (каолинит, иллит, смектит) и цеолиты. В связи с высоким содержанием хлор-иона наряду с формами нахождения элементов в водном растворе, отмеченными для углекислых вод Приморья, важное значение приобретают хлоридные соединения, в первую очередь для натрия, в меньшей степени для калия, меди, железа. Преобладание натрия над кальцием в малкинских водах объясняется рядом причин. Во-первых, в зоне затрудненного обмена, при прочих равных условиях, происходит накопление натрия (Шварцев, 1998). Во-вторых, первичное накопление кальция в воде уже прошло, когда кальций был практически удален из окружающих минералов и происходило накопление преимущественно натрия, концентрация которого также достигла предела насыщения по отношению к альбиту. Этому способствовали и водовмещающие породы, которые содержат преимущественно натрий, а не кальций (кислые эффузивы, диориты, и глинистые сланцы).

В силу более низкой минерализации углекислых вод Сихотэ-Алиня концентрации микроэлементов и редкоземельных элементов здесь ниже, чем в Малкинских углекислых водах. В то же время по содержанию кремния, железа и алюминия приморские воды, в первую очередь Шмаковское и Горноводное месторождения, близки Малкинским. Анализ соотношения изотопов кислорода и водорода показал, что малкинские углекислые воды имеют метеорное происхождение (Chudaev et al., 1998). Нами проанализирован изотопный состав ( $^{13}\text{C}$ ) растворенного углекислого газа в Малкинском месторождении. Разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  находился в интервале от  $-6.3\text{‰}$  до  $-7.0\text{‰}$  (Chudaev et al., 1998). Изотопное соотношение углерода в водах Малкинского месторождения близко соотношению в углекислых водах Приморья. Указанное значение свидетельствует, что оно является более тяжелым, чем углерод органического происхождения и легким по отношению к морским карбонатам. Данные по соотношению изотопов гелия свидетельствуют, что  $R/Ra = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{(\text{образца})}/{}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{(\text{воздуха})}$  варьирует в пределах 4.5-5.0 (Каменский и др., 1976) и несколько выше приморских. Используя коэффициент перехода 12.5, получаем долю мантийного гелия в газах около 60%. К сожалению, нет данных по концентрации одного из изотопов гелия, чтобы использовать отношение углерода к  ${}^3\text{He}$  для решения вопроса об источнике углерода, но приведенные данные по Малкинскому месторождению углекислых вод свидетельствуют, что углерод имеет, скорее всего, мантийное происхождение, как и в углекислых водах Сихотэ-Алиня.

Таким образом, рассмотренные выше холодные углекислые минеральные воды Дальнего Востока характеризуются рядом общих черт. В геолого-структурном плане они располагаются в местах развития крупных разломов или их пересечения. Вдоль разломов в недалеком геологическом прошлом могла проявляться вулканическая деятельность. Основным компонентом, формирующим химический облик подземной воды, является углекислый газ, который, по нашим данным, имеет преимущественно глубинный источник. Воды имеют метеорное происхождение и в большинстве своем относятся к трещинно-жильному типу. Циркуляция охватывает первые сотни метров земной коры, т.е. формирование вод происходит в зоне активного водообмена, за исключением нижнего горизонта вод Малкинского месторождения. Геохимический облик им придают реакции в системе вода-порода. Разнообразие водовмещающих пород, скорость водообмена и количество растворенного углекислого газа формируют гидрогеохимическое многообразие углекислых вод.

## **2.2. ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ СИХОТЭ-АЛИНЯ**

Термальные воды Сихотэ-Алиня принадлежат к провинции азотных термальных вод молодых тектонических движений, распространенных в пределах гранитных массивов. Тектонический фактор контролирует, прежде всего, расположение позднемеловых гранитных массивов, циркуляция вод в которых осуществляется по нарушениям сколового и трещинного характера. Указанная область распространяется на север вдоль побережья Японского и Охотского морей и относительно узкой полосой протягивается на запад до оз. Байкала и далее.

Термальные воды, как указывалось выше, локализованы в Приморье на двух участках (рис. 1). Исследование термальных источников Приморского края проводилось Приморской гидрогеологической экспедицией с 50-х годов. Первые обширные региональные исследования были проведены Е.П.Юшакиным (1968) и затем дополнялись другими исследователями (Авдеева, 1976 и др.). Медицинские показатели этих вод определялись в институте климатологии и восстановительного лечения СО РАМИ (Лучанинова и др., 1992; Каргина, Рудич, 1994). Отдельные источники были известны местному населению значительно ранее и использовались для лечения различных недугов, в частности в районе поселков Чистоводное и Амгу, где в настоящее время существуют государственные лечебницы. Первая крупная работа, посвященная геохимии термальных вод Сихотэ-Алиня была выполнена нами (Чудаева и др. 1999).

Южная группа термальных вод приурочена в основном к приконтактной зоне позднемеловых гранитоидов нормального ряда с заключительной аплитовой фазой, которые на северо-западе граничат по тектоническому контакту с так называемым Сергеевским комплексом, а на

юге – с юрским терригенно-олигостромовым меланжем, с аллохтонами верхнепалеозойских кремнистых пород, базальтов и верзнепалеозойских известняков. На северо-востоке гранитный массив ограничивается крупнейшим в Приморье Центральным Сихотэ-Алинским разломом (рис. 36). Выходы вод приурочены к тектоническим трещинам сколового характера и зонам дробления. Воды циркулируют по трещинам в виде отдельных струй. Трещины частично заполнены карбонатами и дайками.

В районе пос.Чистоводное нами рассмотрены две близко расположенные группы: "нижние" (тт.1-4) и "верхние" (тт.5,6). Нижняя группа, непосредственно примыкающая к курорту, включает неглубокую скважину, около 4 м (т.1) в аллювии реки на месте естественного термального источника с дебитом около 0.1 л/сек; и рядом расположены самоизливающиеся скважины с дебитом 0.3 -0.4 л/сек глубиной 201 м (т.2) и с дебитом 0.2 – 0.3 л/сек и глубиной около 80 м (т.3). В эту же группу входят источники, высачивающиеся со склона и собираемые в большую емкость, откуда вода поступает в больничные ванный корпус и частично сбрасывается наружу. Скважины также объединены в общую систему сбора воды. Верхняя группа, расположенная выше по реке (рис.36), включает самоизливающуюся скважину глубиной 76 м с дебитом 0.12-0.3 л/сек и группу источников, объединенных одним водосборником с суммарным дебитом до 1 л/сек.

Характерной особенностью этих групп являются значения  $pH > 7.7$  и относительно низкая минерализация. Среди основных катионов преобладает Na, составляющий подавляющую часть в сумме содержания Na + K, а в составе анионов – гидрокарбонат-ион. Это типичные содовые воды с резким преобладанием гидрокарбонат –иона и натрия. Температура воды Чистоводненской группы варьирует от 19 до 30°C. Максимальная температура отмечается в источниках (тт.1,4) – соответственно 30 и 28°C. Здесь же отмечаются и более высокие значения щелочности, то есть естественные выходы, выводящие теплую воду на поверхность, вероятно, связаны с основными путями миграции термальных вод. Наряду с естественными выходами есть самоизливающиеся скважины. По-видимому, они вскрывают мелкие струи теплых вод. Даже в глубоких скважинах (201 и 254 м) вода не была более горячей. Вероятно, при подъеме вод к поверхности происходит некоторое разбавление их поверхностными водами зоны активного водообмена и частичное охлаждение. Это подтверждает появление свободного кислорода в водах – первые мг/л (табл. 10). Дебит источников и скважин невелик и составляет, как правило, десятые доли л/сек.

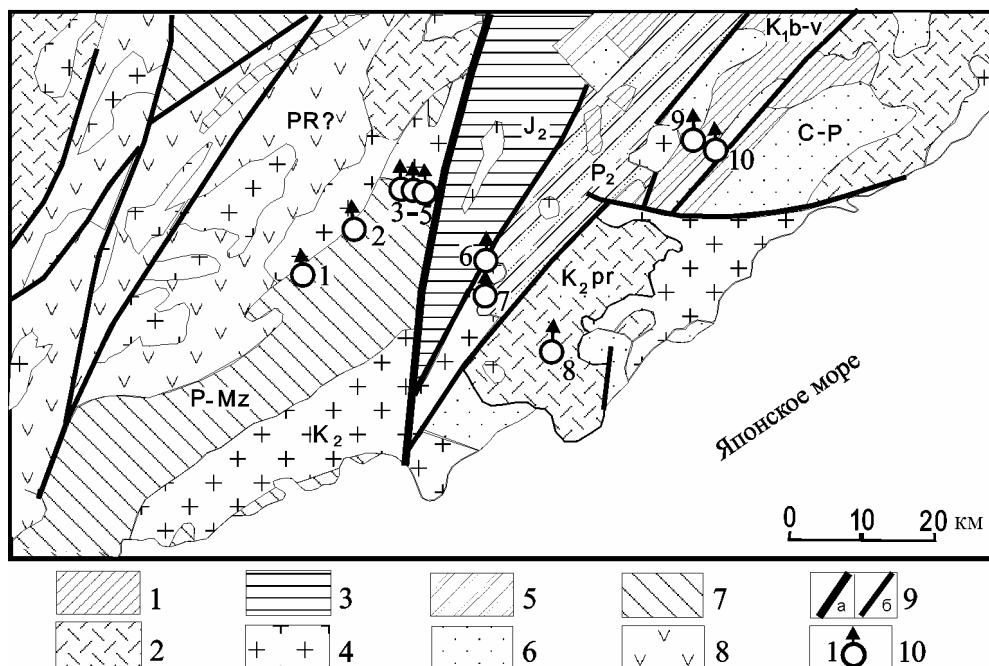


Рис. 36. Геологическое строение южного участка проявлений термальных вод Приморья (Геологическая карта, 1986).

1 – К1 Бариас-валанжин. Алевролиты, песчаники, кремнистые породы, туфы; 2 – К2. Турон-компанский ярусы, Приморская серии. Туфы и иллиты риолитов.; 3 – J2. Верхний отдел. Песчаники и туфогенные риолиты; 4 – Поздне-меловые граниты; 5 – Верхнепермская система. Алевролиты, песчаники, кремнистые породы. 6 – Каменноугольная-пермская системы. Песчаники, алевролиты, кремнистые породы, известняки. 7 – Верхний отдел верхней системы – мезозойская эротема. Глинистые сланцы, песчаники, кремнистые породы, известняки. 8 – нерасчлененные образования. Биотитовые амфиболовые сланцы, мрамора (сергеевский массив); 9 – тектонические нарушения: а- центральный Сихотэ-Алинский разлом; б- разломы второго порядка; 10 – источники: 1 – Чистоводненские; 2 – Синегорские; 3 – Горячий Ключ; 4 – Сухой Ключ; 5 – Цирковый; 6 – Сухой Ключ; 7 – Ганзюки; 8 – Конихеза; 9 – Прямушка-1; 10 – Прямушка-2

Другая группа источников, Синегорская, насчитывающая до 6 выходов (рис.36), поставляет на поверхность воды с температурой не выше 19-20°C. Эти воды также щелочные, содовые, с суммарным содержанием солей 130-180 мг/л; рН вод 8.4 – 9.07.

Следующая группа – Горячий Ключ – имеет температуру около 30°C, гидрокарбонатно-натриевый состав с минерализацией 100 – 200 мг/л. Ближе к нему расположены еще два источника (Контактный и Цирковый). Воды имеют близкий состав и минерализацию, но более низкие значения рН и температуры. В частности, в ист. Контактный температура снижена до 11.5°C, в Цирковом – до 10°C.

Источник Сухой Ключ расположен вблизи крупного разлома на контакте гранитов с осадочными меловыми породами. Вода имеет температуру 27°C, минерализацию выше 200 мг/л. Недалеко от него найден источник Ганзюка с  $t^{\circ} = 13.5^{\circ}\text{C}$ , имеющий невысокую минерализацию (около 100 мг/л), слабощелочную реакцию (рН=7.6), с преобладанием гидрокарбонат – иона в анионном составе и натрия – в катионном.

## Химический состав термальных вод Приморья

№ пробы	Местоположение	T(°C)	pH	Eh мВ	O <sub>2</sub> раст. мг/л	SEC μS/cm	δ <sup>2</sup> H ‰	δ <sup>18</sup> O ‰	Na мг/л	K мг/л	Ca мг/л	Mg мг/л	HCO <sub>3</sub> мг/л
92	Амгу, больница	34,5	9,08		1,4	199,9	-97	-12,9	34,4	0,4	2	<0,04	57,3
93	Амгу, Сайон	28	8,98		0,3	160	91	-12,3	42	<2	2,18	<0,04	74,4
96	Амгу, Кхуцин	28,8	8,5		3,2	129,4	-105	-14,2	23,7	0,5	4,72	<0,04	42,7
76	Чистоводное-1						-77	-10,8	26,4	0,25	3,83	<0,04	62
5	Чистоводное-2	30,7					-71,3	-10,43	19,3	0,43	5,32	<0,04	61
78	Чистоводное-3	27,5	8,99	364	2,3	135	-70	-10,8	25,3	0,35	4,34	<0,04	56
7	Чистоводное-4	28,5					-67,6	-10,75	26,6	0,42	3,71	<0,04	67,9
74	Чистоводное-5	21,5	8,55	375	3,2	124,4	-70,9	-10,33	22,5	0,39	4,92	<0,04	60,4
75	Чистоводное-6	19,5	8,8	374	3,7	130,5	-71	-10,6	24,1	0,3	4,72	<0,04	60
80	Чистоводное пресный источник	7	6,06		7,3	44,9	-63	-9,53	3,1	0,59	3,94	0,88	22

№ пробы	Местоположение	SO <sub>4</sub> мг/л	Cl мг/л	Si мг/л	F мг/л	Br мг/л	I мг/л	Li мкг/л	Be мкг/л	Al мкг/л	Cr мкг/л	Co мкг/л	Ni мкг/л
92	Амгу, больница	13,6	3,6	21,9	0,9	0,013	0,0015	6,26	<0,03	11,87	0,63	<0,03	0,42
93	Амгу, Сайон	14,1	3,9	13,7	0,88	0,017	0,002	53,25	<0,03	18,3	0,48	<0,03	0,3
96	Амгу, Кхуцин	14,8	1,9	16,9	1,2	0,01	0,001	16,87	<0,03	5,84	0,46	<0,03	0,26
76	Чистоводное-1	5,86	2,4	14,9	4	0,008	0,0014	46,58	0,05	18,84	1,82	<0,02	0,35
5	Чистоводное-2	4,37	2,1	13,7	3,1	0,007	0,001	31,16	<0,03	8,62	1,31	<0,04	0,17
78	Чистоводное-3	5,69	2,4	14,8	3,9	0,008	0,0012	46,17	0,05	17,01	1,57	0,02	0,35
7	Чистоводное-4	5,91	2,4	15,9	3,9	0,008	0,001	38,75	<0,03	16	1,12	<0,04	0,09
74	Чистоводное-5	4,91	1,8	3,1	3,5	0,007	0,0012	45,17	<0,02	11,42	1,85	0,02	0,38
75	Чистоводное-6	5,02	1,6	13,5	3,7	0,008	0,001	50,11	0,04	7,38	1,43	<0,02	0,28
80	Чистоводное пресный источник	2,73	1,2	5,94	0,14	0,01	0,0013	4	0,02	22,4	1,65	0,03	0,32

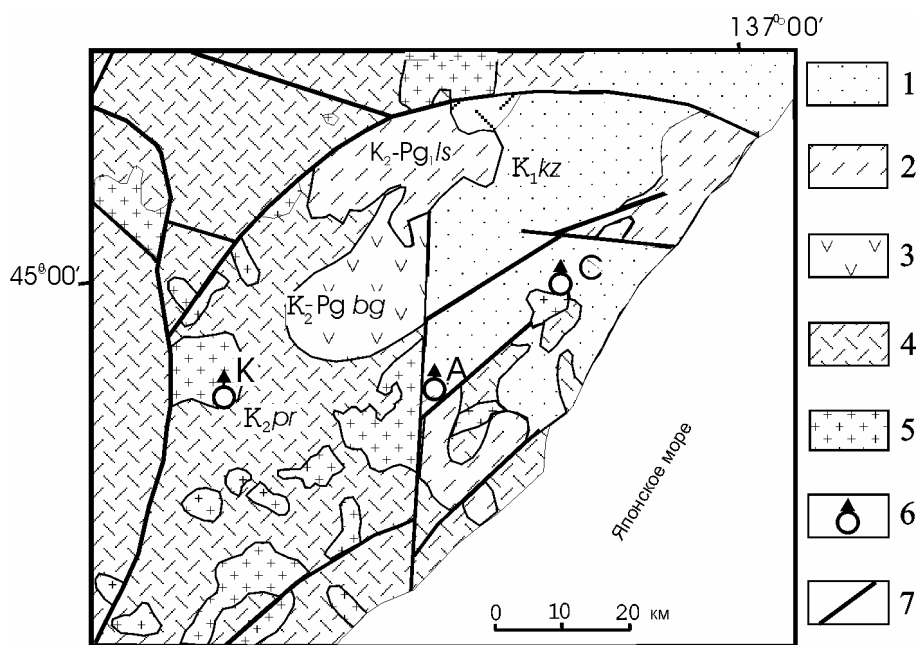
№ пробы	Местоположение	Cu мкг/л	Zn мкг/л	Ga мкг/л	Ge мкг/л	As мкг/л	Rb мкг/л	Sr мкг/л	Mo мкг/л	Ba мкг/л	Pb мкг/л	U мкг/л
92	Амгу, больница	0,38	2,35	2,27	0,65	6,26	1,65	24,35	21,98	0,78	0,13	0,05
93	Амгу, Сайон	0,79	1,67	1,79	0,89	5,92	0,82	30,13	6,42	2,06	0,12	0,01
96	Амгу, Кхуцин	1,38	1,98	1,49	0,34	6,57	1,56	44,22	23,68	0,95	0,16	0,53
76	Чистоводное-1	0,04	1,28	1,79	0,75	3,96	0,3	41,06	16,37	0,61	0,03	5,8
5	Чистоводное-2	1,01	1	1,22	0,63	2,81	0,21	48,32	12,92	0,48	0,1	6,4
78	Чистоводное-3	0,09	1,95	1,79	0,72	3,42	0,25	42,93	15,6	0,57	0,003	5,91
7	Чистоводное-4	0,22	1	1,83	0,75	3,18	0,3	43,29	17,55	0,52	0,1	5,75
74	Чистоводное-5	0,07	2,36	1,43	0,5	2,38	1,05	56,47	14,18	0,81	0,03	4,18
75	Чистоводное-6	0,04	1,25	1,59	0,67	2,47	1,2	59,75	15,84	0,4	0,003	4,18
80	Чистоводное пресный источник	0,16	2,12	0,1	0,07	2,45	0,21	22,23	1,1	0,73	0,03	0,1

Несколько южнее в эффузивных породах расположен источник Конихеза с температурой воды менее 20°C, гидрокарбонатным натриевым составом при невысокой минерализации.

Группа источников "Прямушка" с температурой воды 20°C и ниже имеет сходный с вышеописанными источниками состав и минерализацию; pH теплых вод изменяется от 7.4 до 8, т.е. несколько ниже, чем в Синегорских.

Таким образом, для всей южной группы источников характерен сходный состав с небольшими вариациями в содержаниях отдельных компонентов. Температура вод при некоторых колебаниях является относительно стабильной для разных групп проявлений.

Северная группа источников включает три известных здесь выхода теплых вод (Амгу, Сайон, Кхуцин). Эти выходы локализованы вблизи контактов гранитных интрузий с эффузивами мезо-кайнозойского возраста (рис. 37). В геологическом строении района принимают участие главным образом верхнемеловые (турон-компан) кислые эффузивы так называемой приморской серии, широко распространенной вдоль побережья Японского моря. Среди эффузивов преобладают игнимбриты, риолиты, риолитодациты и туфы. Нижнепалеогеновые эффузивные породы кузнецовской свиты пользуются значительным развитием на рассматриваемой площади и характеризуются базальтами, андезито-базальтами, андезитами и их туфами и приурочены к крупной вулcano-тектонической структуре. Небольшие гранитные массивы турон-раннесенонского возраста относятся к классу приповерхностных интрузий и отличаются однородным строением и составом. В структурном отношении эти интрузии приурочены к вулcano-тектоническим депрессиям и кальдерам проседания, располагаясь либо в зонах кальдерных обрамлений, либо внутри вулcano-тектонической структуры, и тогда интрузивные тела занимают центральную околожерловую часть вулканической постройки (Назаренко, Бажанов, 1987).



**Рис. 37.** Геологическое строение северного участка проявлений термальных вод Приморья (Геологическая карта, 1986).

1 – Палеоцен. Кузнецовская свита. Базальты, андезиты и их туфы; 2 – Олигоцен-Миоцен. Максимовская свита. Песчаники, алевролиты, аргилиты, опоки, угли; 3 – Верхний маастрихт – нижний даний. Богопольская свита. Риолиты, перлиты, дациты; 4 – Туронский-компанский ярусы. Приморская серия. Туфы и игнимбриты риолитов; 5 – Граниты; 6 – Источники: К – Кхуцин; А – Амгу; С – Сайон; 7 – разломы



Обследование этих источников проводилось достаточно давно (Юшакин, 1968). Имеются также отрывочные сведения Г.С.Вартаняна в "Каталоге..." (1984); В.А.Кирюхина, А.А.Резникова (1962), А.П.Каргиной, В.В.Рудич (1994). Все эти данные несколько отличаются друг от друга, но позволяют судить о том, что температура воды источников достигает 27-36.5°C с максимальной температурой в ист. Амгу. рН вод по единичным данным Е.П. Юшакина (1968) составлял 8.2-8.4, в то же время у В.А.Кирюхина и А.А.Резникова (1962) и в "Каталоге..." (1984) для ист. Амгу приводятся значения рН 9.3 (по-видимому, взятые у одного автора). Из основных анионов здесь отмечается в подавляющем количестве гидрокарбонат-ион, из катионов – натрий. Ист. Сайон имеет наиболее низкую минерализацию и менее выраженный содовый состав.

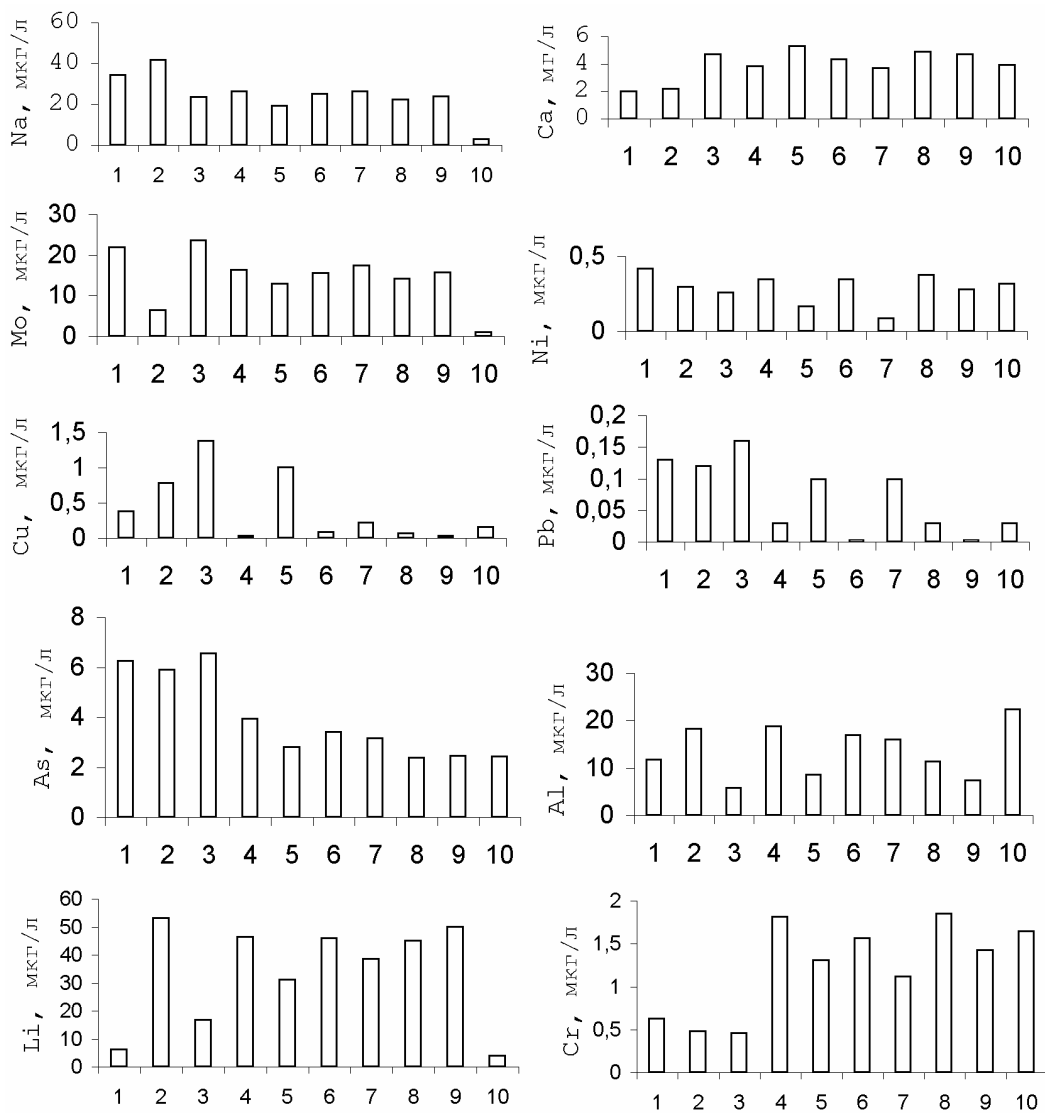
## **2.2.1. Химический состав термальных вод**

Новые данные по химическому составу вод, полученные с использованием современных аналитических методов, компьютерного моделирования и результатов петрографического, минералогического и химического изучения водовмещающих пород позволили значительно дополнить существующие представления об условиях образования термальных вод Сихотэ-Алиня. Рассмотрим более детально химический состав изученных термальных вод.

### *2.2.1.1. Основные ионы*

*Na. Натрий* является основным катионом в термальных водах Приморья с содержанием 21–27 мг/, повышаясь лишь в источниках северной группы Сайон и Амгу (табл. 10, рис.38). Существует определенная зависимость концентрации натрия от рН и температуры. При рН >8.9 и возрастании температуры вод (Северная группа источников) содержание натрия резко возрастает (рис. 39). В то же время концентрация кальция падает. Как видно на рис. 40, натрий и кальций связаны обратной зависимостью. Подобный факт объясняется тем, что при повышении температуры (даже на несколько градусов, как в нашем случае) в системе алюмосиликаты-вода, натрий значительно обгоняет кальций по выщелачиванию его из Na-Ca –содержащих минералов ( в нашем случае альбита). Водовмещающими породами являются граниты, в которых содержание (Na+К) в несколько раз превосходит содержание кальция (таблица 10). Согласно данным Б.Н. Рыженко и др. (2000<sub>1,3</sub>), в системе гранит/вода в случае преобладания воды на начальных этапах образуются HCO<sub>3</sub>-Na-Ca- воды. В силу названных причин, становятся понятным, почему воды преимущественно натриевые. Концентрация натрия, как правило, в 2 и более раз ниже, чем в основных европейских источниках этого типа и несколько ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея с такими же или более высокими температурами (Yum, 1995). В то же время это на порядок значений выше, чем в пресных водах неглубокой циркуляции в

том же районе. Согласно Г. Мишару (Michard, 1990), для термальных содовых вод низкой минерализации содержание  $\text{Na}^+$  увеличивается соответственно увеличению СГ. Для Приморских термальных вод такая зависимость также прослеживается (рис. 40). Кроме того, проявляется прямая связь содержания натрия и кремния. Для натрия и фтора прямая зависимость отмечается только для Чистоводненской группы (рис. 39). Согласно термодинамическим расчетам основной формой нахождения натрия является его ионная форма, доля форм  $\text{NaCO}_3^-$  и  $\text{NaSO}_4^-$  на порядок ниже, чем ионная.



**Рис. 38.** Региональное распределение элементов в термальных водах Сихотэ-Алиня.

Северная группа: 1 – Амгу; 2 – Сайон; 3 – Кхуцин; Южная группа: 4 – Чистоводное 1; 5 – Чистоводное 2; 6 – Чистоводное 3; 7 – Чистоводное 4; 8 – Чистоводное 5; 9 – Чистоводное 6; 10 – грунтовая вода

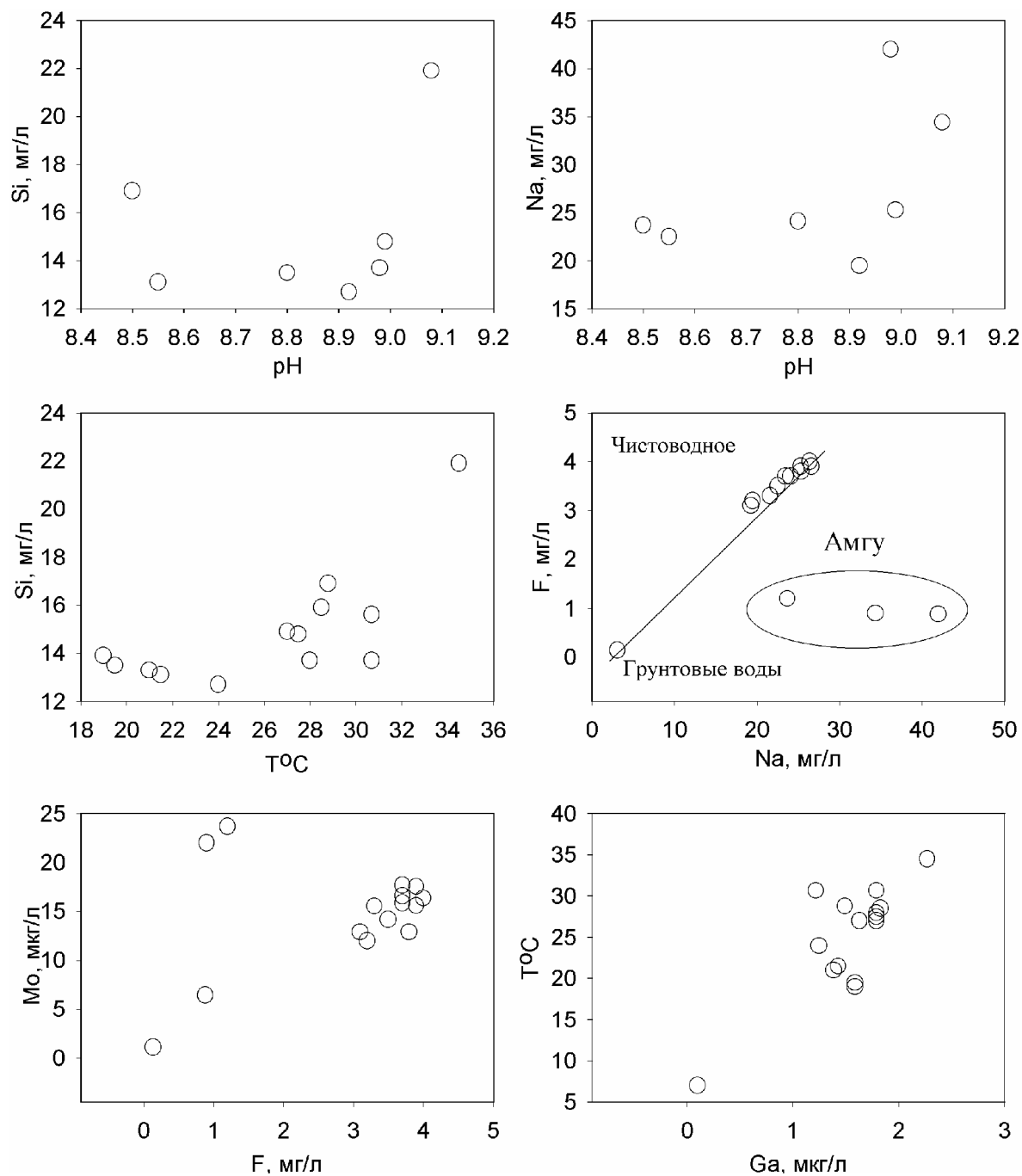


Рис. 39. Соотношение элементов и компонентов в термальных водах Сихотэ-Алиня

**К. Калий** встречен во всех пробах за исключением источника Сайон, где он ниже 0.3 мг/л. Содержания калия не испытывают заметных флуктуаций и практически не отличаются от вод неглубокой циркуляции (хотя его содержания здесь в несколько раз ниже, чем в Европейских источниках такого же типа, и в 5-10 раз ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея. Г. Мишар (Michard, 1990) на основе постоянства содержаний калия в термальных водах разной степени охлаждения заключил, что  $K^+$  слабо вовлекается в реакции взаимодействия вода-

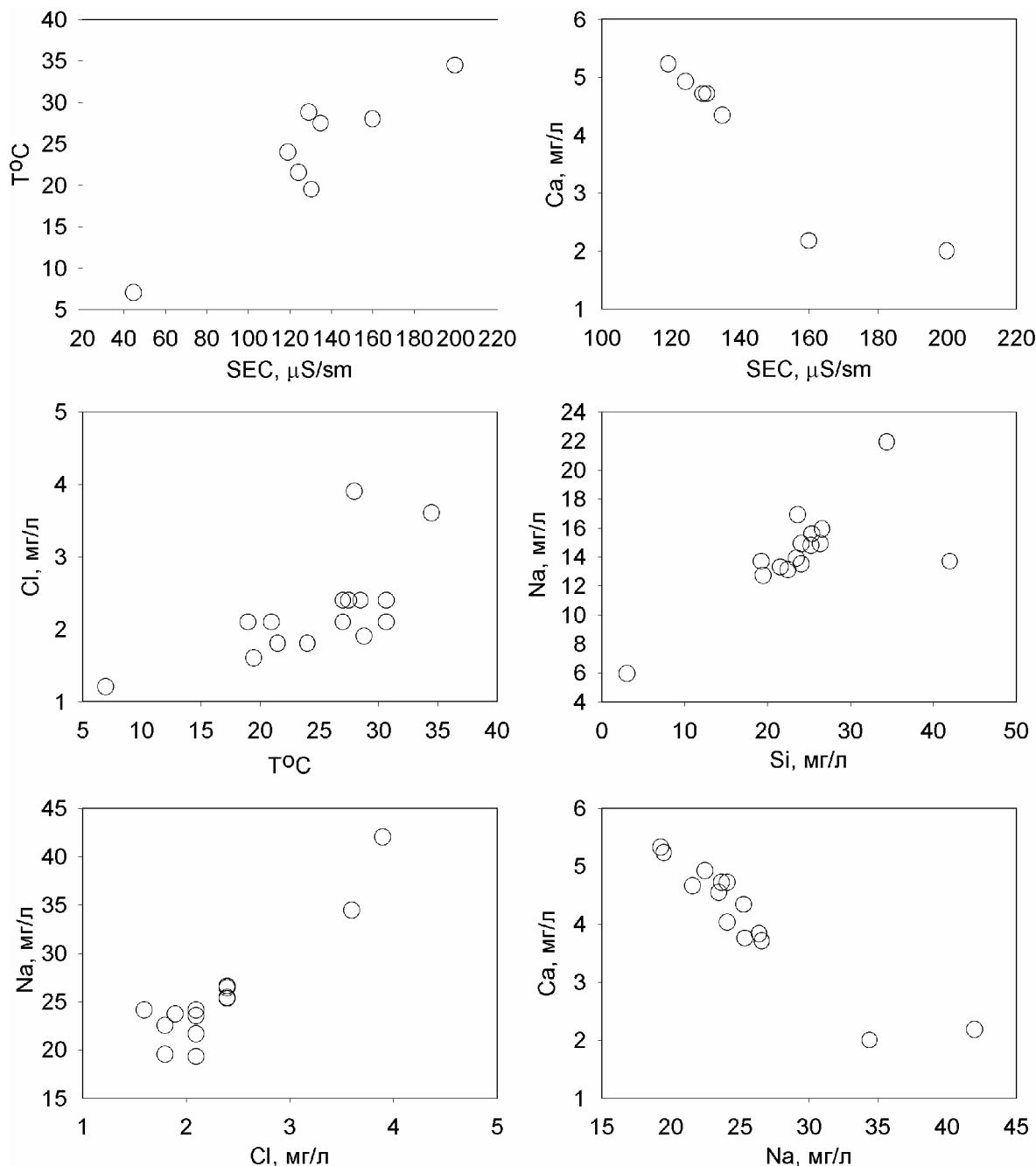


Рис. 40. Соотношение элементов и компонентов в термальных водах Сихотэ-Алиня

порода. Отсутствие в нашем случае заметных различий и с пресными водами неглубокой циркуляции позволяет говорить о малой активности  $K^+$  в реакциях исходных термальных вод с вмещающими породами.

**Са.** Концентрации *кальция* также достаточно устойчивы в термальных водах Приморья и составляют 2 – 5 мг/л, что лежит внутри пределов колебаний кальция в термальных водах гранитных массивов Европы и соответствует аналогичным источникам в Республике Корея, области Джингвон (Yun, 1993). В северных Приморских источниках (Амгу, Сайон) содержания

Ca<sup>+</sup> наиболее низкие, около 2 мг/л, в то время как в холодных подземных водах в районе Чистоводного содержание кальция около 4 мг/л. Сколь угодно четкой зависимости содержания кальция от температуры или от HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> не встречено. Как уже отмечалось выше, отмечается обратная связь натрия и кальция (рис.40). Основной формой нахождения кальция в изученных нами водах является ионная.

**Mg.** *Магний* в щелочных термальных водах содержится в низких количествах. В водах Приморья концентрации Mg были ниже 0.04 мг/л. В аналогичных термальных водах Европейской территории и Ю.Кореи (Michard,1990; Yum, 1995) содержания магния также низкие. При этом в нашем случае концентрации магния в холодных водах того же массива заметно выше, чем в термальных водах.

**Si.** Содержание *кремния* в термальных водах Приморья составляет 13-22 мг/л (табл. 10, рис. 41). Кремний мигрирует в растворе в виде полимерных соединений, соотношение которых может быть различным при различных pH среды, поэтому разные авторы приводят данные в зависимости от целей исследования как в виде суммарного содержания кремния, так и в виде H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Переведя наши данные в аналогичные формы, получаем, что они соответствуют или несколько ниже данных отечественных исследований для аналогичных типов вод, в частности азотных терм Байкальской рифтовой зоны (Ломоносов, 1974), а также термальных вод гранитных массивов Франции, Испании, Италии, Болгарии (Michard,1990). Кроме того, они находятся в пределах значений найденных в водах Республики Корея (Yum, 1995). Практически прямая зависимость содержания кремнекислоты и температуры получена В.А.Кирюхиным, А.А.Резниковым (1962) для термальных вод Дальнего Востока, по нашим данным имеет более

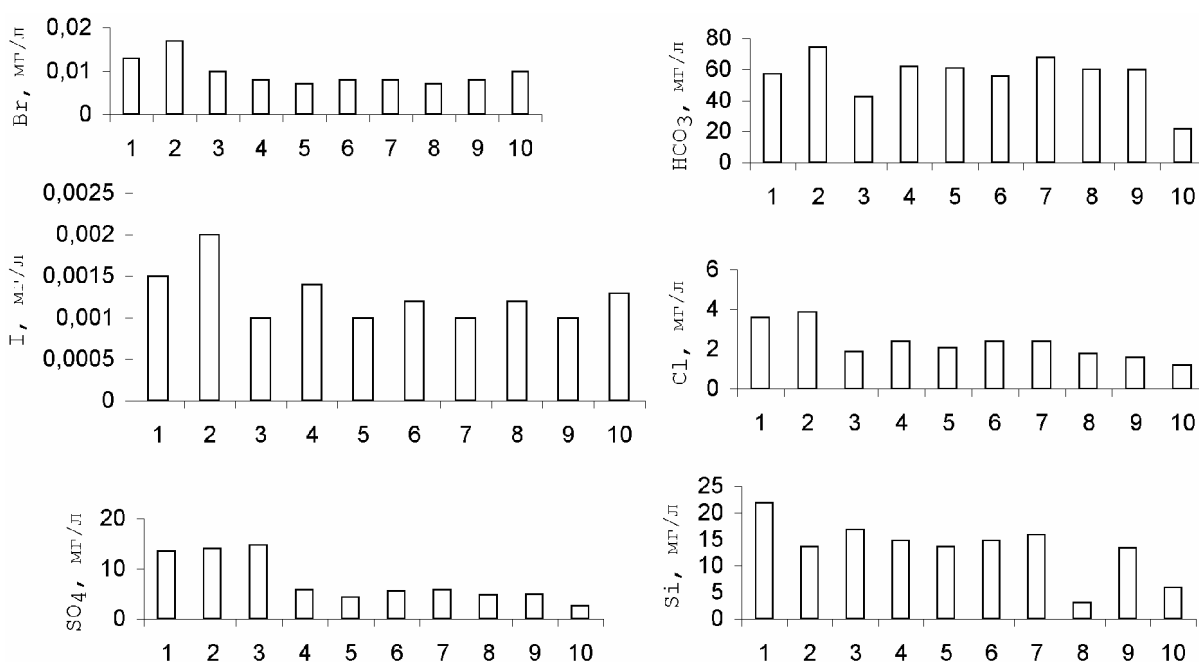


Рис.41. Региональное распределение элементов в термальных водах Сихотэ-Алиня. Условные обозначения на рис.38

сложный характер в силу того, что температурный интервал не слишком большой. Лишь для северной группы (а для южной группы только в сравнении с холодными водами того же массива) отмечается закономерное увеличение содержания кремния с температурой. Растворимость силикатов (альбита, кварца и др. минералов) повышается с  $pH > 8$ , поэтому концентрация кремнезема, так же как и натрия, увеличивается с ростом температуры при  $pH > 9$  (рис. 39). Так же как и натрий, кремнезем определяет общую минерализацию вод, поэтому общая минерализация вод возрастает с ростом температуры. Значения кремния в термальных водах южной группы достаточно устойчивые, и это вдвое выше, чем в холодном источнике неглубокой циркуляции, вытекающем из того же гранитного массива. Р.Фурнер и Р.Поттер (Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1982) показали, что содержание кремнезема в термальных водах контролируется равновесием с кварцем или с халцедоном.

**Карбонаты** присутствуют как  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  ионы. Температурная эволюция  $pH$  щелочных вод сильно отличается от рассчитанной через коэффициенты активности уголекислоты, и поэтому невозможно рассчитать содержания  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в подземных водах без точных моделей. Как отмечают С.Р. Крайнов и В.М. Швец (1992), прямые определения карбонатов титрованием дают щелочность, которая определяется не столько карбонатными, сколько гидросиликатными ионами. Раздельное титрование для приморских термальных вод выявило, что содержание  $CO_3^{2-}$  составляло от 0 до 37% растворенных карбонатов (от суммы  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ ). Непосредственные полевые замеры (последовательное титрование), выполненные Б.Юмом (Yum, 1993) для корейских термальных вод, показали, что  $CO_3^{2-}$  составляет до 10-45% от  $HCO_3^-$ . Мы использовали в наших построениях лишь пересчитанные на  $HCO_3^-$  данные, свидетельствующие, что гидрокарбонат-ион является доминирующим в термальных водах, определяя вместе с Na содовый состав вод. Содержание гидрокарбонат-иона в них 3 раза выше, чем в холодных водах того же гранитного массива.

**Хлор** проходит с водой через почвы и трещины в породах с меньшими потерями или изменениями, чем другие трассеры. Это консервативное поведение хлора используется для идентификации химических компонентов в подземных водах. Поскольку хлор представлен одним, не вступающим в активные реакции ионом  $Cl$ , смешение термальных вод и вод неглубокой циркуляции или поверхностных ведут практически к линейной зависимости  $Cl$  и  $t^\circ$  воды. Согласно различным исследователям хлор в горизонтах гранитных массивов поступает от растворения биотита и роговой обманки (при отсутствии инверсии морских вод). И.С. Ломоносовым (1974) не исключается возможность глубинной эманации хлора, также как серы и фтора в центральной части байкальского рифта. В нашем случае вряд ли имеет место какое-либо морское влияние, несмотря на то, что регион расположен в относительной близости к океану. Отложе-

ния морских солей отсутствуют. Маловероятны и глубинные эманации. Термальные воды до-  
вольно

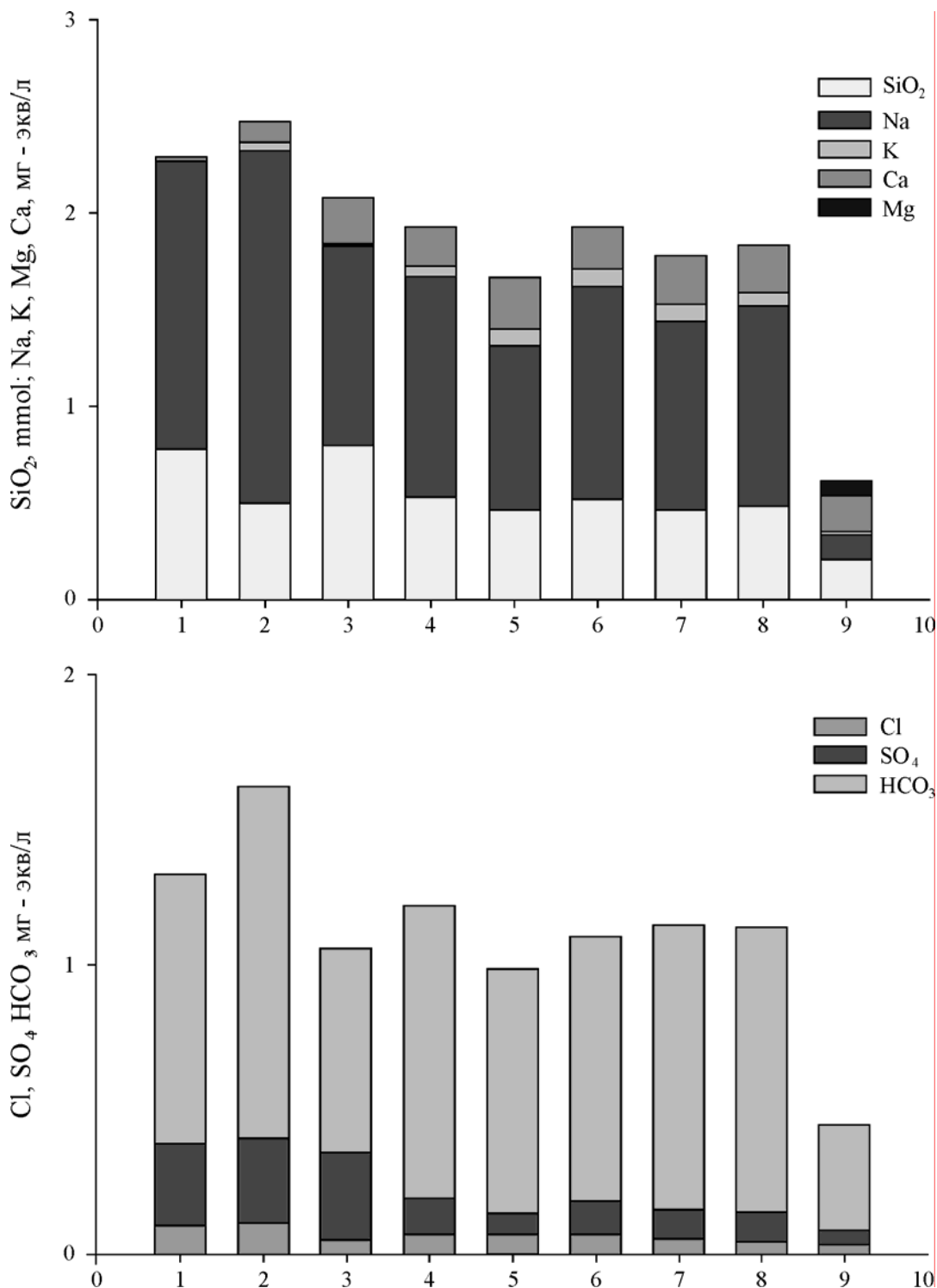


Рис. 42. Соотношение основных ионов в термальных водах Приморья.

1 – Амгу; 2 – Сайон; 3 – Кхуцин; 4 – Чистоводное (1); 5 – Чистоводное (2); 6 – Чистоводное (3); 7 – Чистоводное (4); 8 – Чистоводное (5); 9 – Грунтовая вода

однообразны в Cl<sup>-</sup> -концентрациях, они очень низкие и соответствуют уровням в поверхностных водах: 1.6-3.9 мг/л с максимальным содержанием в северной группе ист. Амгу (3.6 мг/л) и

Сайон (3.9 мг/л). В силу более высокой температуры термальных вод Северной группы, вероятно, к фоновому хлору подземных вод добавляется хлор, высвободившийся из хлорсодержащих минералов, что подтверждается прямой связью натрия и хлора (рис. 40). При этом содержания хлора в термальных водах Приморья на порядок значений ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея (Yum, 1995).

**Сульфаты.** Насыщение сульфатом кальция (гипсом или ангидритом) не достигается в щелочной воде, сульфат-ион ведет себя как мобильный. Его содержания низки и в северной зоне в два раза выше, чем в южной, в то время как  $Cl^-$  в сравнении с южной зоной выше только в Амгу и Сайоне (рис. 42). Рассматривая источник сульфатов в азотных термальных водах, некоторые полагают, что они образуются за счет окисления сульфидов водовмещающих толщ, как, например, это показано для Байкальской рифтовой зоны (Замана, 2000).

На диаграмму (рис. 43) нанесены составы изученных термальных вод. Для сравнения помещены грунтовые пресные воды, расположенные рядом с термальными источниками. Все термальные воды имеют близкий состав как по основным катионам так и по анионам: это гидрокарбонатно – натриевые воды низкой минерализации. Рассматривая в целом эволюцию

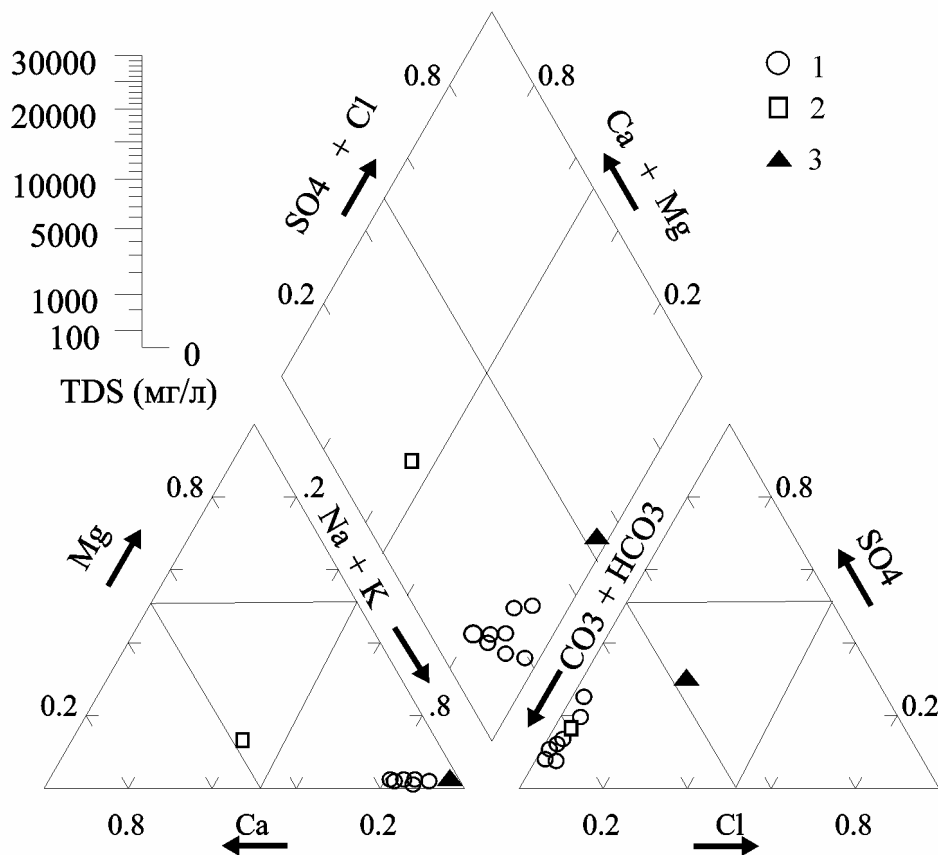


Рис. 43. Соотношение основных ионов в термальные, грунтовых и дождевых водах Восточного Сихотэ-Алиня. 1 – термальные воды; 2 – пресные грунтовые воды; 3 – дождевая вода



вод от атмосферных через грунтовые к термальным можно отметить следующее. По анионам происходит увеличение доли гидрокарбонат-иона в сравнении с дождевыми осадками, грунтовые и термальные находятся в поле гидрокарбонатных вод, тогда как дождевые – в поле смешанного типа вод (рис. 43). Фактически по соотношению анионов грунтовые и термальные воды близки. На диаграмме основных катионов дождевые и термальные воды попадают в одно поле – натриевых вод, тогда как грунтовые воды – в поле смешанных вод (рис. 43). Можно предположить, что  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl-SO}_4$  дождевая вода, попадая в зону формирования грунтовых вод, накапливает преимущественно кальций и гидрокарбонат-ион за счет разложения почвенной органики, что приводит к образованию  $\text{Ca-Na-Mg-HCO}_3$  грунтовых вод. При дальнейшем погружении и нагревании вод происходит преимущественное накопление натрия за счет разложения в первую очередь альбита. В результате образуются  $\text{Na-HCO}_3$  воды. Результаты Б.Н. Рыженко и др. (1996) по моделированию в системе гранит-вода показывают, что на начальном этапе взаимодействия, при отношении вода/порода  $\gg 1$  происходит формирование слабоминерализованных  $\text{Na-Ca-HCO}_3$  вод. Следует отметить, что в системе вода/гранит согласно расчетам Б.Н. Рыженко жидкая фаза при температуре  $>25^\circ\text{C}$  и давлении до 5 кбар имеет щелочную реакцию.

Заканчивая описание поведения основных ионов в термальных водах Приморья, можно отметить следующее. Изученные воды являются типичными представителями слабоминерализованных содовых термальных вод, формирующихся в гранитных террейнах. Геохимическое поведение натрия, кремния и других элементов в водах зависит, прежде всего, от величины pH и температуры. Северная группа вод в силу указанных причин имеет несколько повышенные концентрации натрия, кремния, а также сульфат-она и хлор-иона по сравнению с южной.

#### 2.2.1.2. Сидерофильные элементы

**Fe.** Содержания *железа* в термальных водах Приморья крайне низки – меньше 0.006 мг/л, его концентрация несколько возрастает только в холодных грунтовых водах, достигая 0.023 мг/л (табл. 10). При имеющихся параметрах Eh и pH основной формой нахождения железа в водном растворе является труднорастворимая форма  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Термодинамические расчеты, выполненные автором, показывают, что основной формой нахождения железа является  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ .

**Mn.** Хотя *марганец* и не относится к этой группе, в силу тесной геохимической связи его с железом эти элементы рассматриваются вместе. Концентрации марганца в термальных водах, так же как и железа, крайне низки, меньше 0.0012 мг/л. Это относится и к грунтовым водам. Концентрация марганца в водовмещающих гранитах не превышает сотых долей процента (табл. 10).

Химический состав крупнозернистого гранита (1) и мелкозернистого (2) Бенековского массива

Компоненты	1	2
SiO <sub>2</sub> (%)	70.86	74.00
TiO <sub>2</sub>	0.1	Сл.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.33	12.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.38	2.34
FeO	1.38	1.89
MnO	0.08	0.07
MgO	1.51	1.26
CaO	1.26	1.07
Na <sub>2</sub> O	3.12	2.93
K <sub>2</sub> O	2.77	2.51
П.п.п	0.60	0.54
Сумма	99.39	98.65
В ppm	15	Н.о.
Cu	20	8
Pb	24	7
Zn	45	Н.о.
Mo	0.1	Н.о.
Ni	16	Н.о.
Co	2	Н.о.
Cr	13	Н.о.
Ga	10	Н.о.
Rb	212	211
Sr	82	68
Ba	147	128
Y	4	7
Zr	64	56
Nb	18	17
Nd	12	6
La	9	9
Ce	33	36

Аналитик С.П. Славкина (ДВГИ ДВО РАН).

**Co, Ni, Mo.** Содержания этих элементов в термальных водах низкое. В частности, содержания *кобальта* во всех опробованных нами термальных водах, как правило, <0.04 мкг/л. Содержания *никеля* в термальных водах тоже не отличаются от таковых в пресных водах неглубокой циркуляции и составляют 0.4–0.1 мкг/л, при этом существенных различий между термальными водами Северной и Южной групп не наблюдается (рис. 38). Содержания *молибдена* найдены высокими во всех пробах термальных вод, причем более высокие в Северной группе источников, за исключением источника Сайон. В речной воде близлежащих источников содержания молибдена повышаются до 0.85 мкг/л. Концентрации растворенного молибдена повышены также и в холодных подземных и поверхностных водах южного Чистоводненского участка термальных вод. В водовмещающих гранитах Чистоводненского месторождения содержания кобальта, никеля и молибдена невысоки, причем для мелкозернистого гранита их содержания ниже чувствительности определения (табл. 11).

### 2.2.1.3. Халькофильные элементы

**Cu, Zn, Pb, As.** Содержание *меди* в изученных термальных водах достаточно низкое, не превышает 1.5 мкг/л. Наиболее высокие значения характерны для термальных вод Северной группы. Сопоставимые концентрации в Южной группе наблюдаются только для проявления Чистоводное 2 (табл. 10, рис. 38). По отношению к грунтовой воде концентрация меди в термальных водах почти на порядок выше для Северной группы или имеет сходный уровень – для Южной группы (за исключением проявления Чистоводное 2).

Для *цинка* значительных колебаний в концентрациях не наблюдается, их уровень в термальных водах близок таковым в грунтовой воде (рис. 44). Среди возможных форм нахождения цинка в растворе, согласно расчетам, играет существенную роль гидроокись цинка.

Распределение *свинца* в изученных водах достаточно пестрое, но в термальных водах северной группы его концентрация в целом выше, чем в Южной и превосходит уровень в грунтовых водах (рис. 38). Среди возможных форм нахождения свинца преобладает PbCO<sub>3</sub>.

Поведение *мышьяка* в определенной степени сходно со свинцом. Для Южной группы вод его уровень концентраций сопоставим с грунтовой водой. Содержание мышьяка в термальных водах Северной группы при примерно в 1.5 раза выше чем в южной (рис. 38). В крупнозернистых гранитах Беневского массива содержания меди достигают 20 ppm, Pb – 24 ppm и Zn – 45 ppm, тогда как в мелкозернистых гранитах их концентрация значительно ниже или не определяется вовсе (для цинка). Относительно низкий уровень сидерофильных и халькофильных элементов в водовмещающих породах предопределил их содержание в воде.

#### 2.2.1.4. Литофильные элементы и актиноиды

**Al.** Содержание *алюминия* в термальных водах достаточно пестрое и изменяется от первых мкг/л до первых десятков, при этом самое высокое значение алюминия отмечено в грунтовых водах – 22.4 мкг/л. Основной формой его нахождения, согласно расчетным данным, является гидроокись алюминия (табл. 10, рис. 38).

**F.** Содержание *фтора* достаточно устойчиво в термальных водах Чистоводненской группы в количестве 3-4 мг/л и в несколько раз ниже в Северной группе источников (0.9-1.2 мг/л), рис. 44. В целом это заметно выше содержаний F- в холодных водах (0.1 – 0.4 мг/л). Содержания F<sup>-</sup> в термальных водах Приморья находятся в пределах значений, приводимых В. Юмом (Yum, 1993) и Г.Мишаром (Michard, 1990) для термальных вод Кореи и Европы. Для фтора характерна связь с натрием (Южная группа вод) и молибденом (рис. 39).

По данным С.Р. Крайнова (1973), на территории бывшего СССР наиболее обогащены фто-

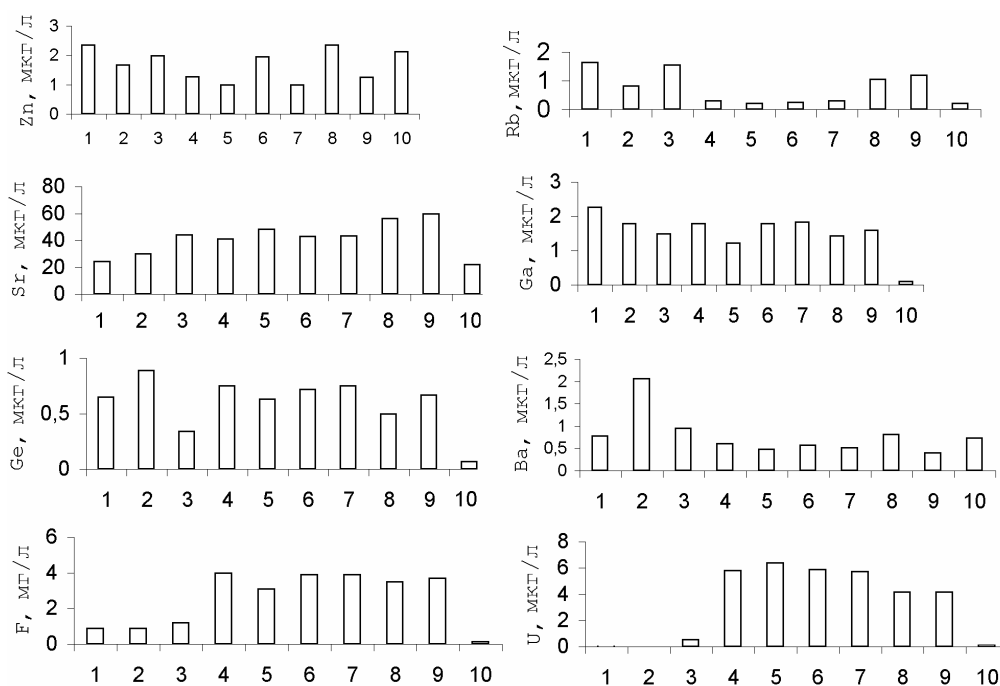


Рис. 44. Региональное распределение элементов в термальных водах Сихотэ-Алиня. Условные обозначения на рис. 38

ром являются азотные щелочные маломинерализованные термы; содержания фтора в них могут достигать 27 мг/л. При этом приводимые автором данные по Приморью (Сухой ключ) – 15 мг/л – заметно выше наших данных по другим источникам этого района. Характерно, что воды Чистоводненской группы фактически показывают прямолинейную зависимость фтора с электропроводностью.

**Li, Rb, Cs, Sr.** Содержания *лития* в термальных водах Приморья различны; в северной зоне отмечены как максимальное для исследованных термальных вод значение (53.25 мкг/л – ист. Сайон), так и минимальное, близкое к пресным водам (6.25 мкг/л в ист. Амгу), но в целом содержания лития в термальных водах заметно выше, чем в пресных холодных подземных водах (рис. 38).

Содержания *рубидия* в термальных водах невысоки в сравнении с холодными углекислыми водами территории, однако они выше, чем в пресных, речных и метеорных водах. Максимальное значение Rb – в северной группе (1.65 мкг/л), рис. 44. В водовмещающих гранитах содержание рубидия достигает 212 ppm.

Значения *цезия* повышены лишь на отдельных участках и устойчиво определены при повторных отборах в неизменных количествах в источниках верхней Чистоводненской (Южной) группы: 0.38 мкг/л (т.7), 0.35 и 0.37 мкг/л (т.8). В Северной группе источников Cs обнаружен во всех трех источниках с максимальным значением в источнике Сайон.

Концентрация *стронция* в термальных водах несколько выше, чем в грунтовых, достигая максимального содержания (62 мкг/л) в Южной группе термальных вод. Среди возможных форм миграции преобладает его ионная форма Sr. Обзор С.Р.Крайнова (1973) по содержанию редких щелочных элементов в гидротермах Кавказа и некоторых других районов также показывает значительное влияние геохимических особенностей водовмещающих пород на обогащение вод редкими щелочными элементами. Таким образом, температура, pH водного раствора и состав водовмещающих пород являются контролирующим фактором концентрации щелочных рассеянных элементов. Пониженные концентрации Li, Rb, Cs, Sr в Приморских термальных водах относительно некоторых европейских мы можем связывать, во-первых, с более низкими  $t^{\circ}$  вод и, во-вторых, с некоторыми отличиями в составе водовмещающих пород, что определило и закономерное понижение концентраций  $Li^{+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $Cs^{+}$  южного участка исследованных термальных вод (Чистоводное, нижний участок). Наиболее высокие значения Li в источнике Сайон ассоциируются с широким присутствием мусковита на площади, окружающей источник. Отечественные исследователи указывают на относительно низкие значения редких щелочных элементов в азотных термах. Так, в термальных водах Байкальской рифтовой зоны максимальные содержания редких щелочей отмечаются только в углекислых термах (Ломоносов, 1974).

**Cr.** Хром содержится до 2 мкг/л в термальных водах Южной группы. При этом уровень концентраций хрома в грунтовых водах и термальных Южной группы близки (рис. 38). В то же время для всей Северной группы термальных вод концентрации хрома крайне низки, в несколько раз ниже, чем в грунтовых водах. Водовмещающие граниты содержат Cr до 13 ppm.

**Ba.** Содержания бария в рассматриваемых водах не превышают первых мкг/л. Уровень концентраций бария для термальных вод Южной группы сопоставим с уровнем в грунтовых водах. Для Северной группы его содержание несколько выше. Согласно данным Г. Мишара (Michard, 1990), в Европейских водах содержания Ba от 0.3 до  $22 \times 10^{-8}$  моль/л, но в ряде термальных вод его содержание ниже пределов обнаружения. Для сравнения, в изученных нами водах минимальная концентрация бария  $0.3 \cdot 10^{-8}$  мол/л, и максимальная  $1.8 \cdot 10^{-8}$  мол/л. Для водовмещающих гранитов содержание бария достигает 147 ppm.

**Ga, Ge.** Содержания галлия и германия в термальных водах в несколько раз превышают их содержания в грунтовых водах (рис. 44), существенных различий между группами не наблюдается. Особое внимание привлекают высокие концентрации галлия во всех опробованных термальных водах, они выше значений не только в пресных водах территории, но и в углекислых холодных водах, в которых встречены высокие содержания многих других элементов. Наибольшее содержание галлия встречено в ист. Сайон (Северная зона) – более 2 мкг/л, где его поступление в воду связано, вероятно, с мусковитами, встреченными нами в районе источника. К.И.Лукашев (1964), ссылаясь на А.Е.Ферсмана, указывает, что в мусковитах ранних фаз отмечается до 0.1% Ga. Кроме того, галлий встречается в сульфидных и алюмосиликатах (Краткий справочник..., 1977). Содержание галлия в гранитах достигает 10 ppm (табл. 11).

Содержание германия также являются достаточно высокими в пределах разных типов вод территории и составляют от 0.34 до 0.89 мкг/л (в пресных водах <0.07 мкг/л). В то же время С.Р. Крайновым (1973) приводятся данные по содержанию Ge в термальных водах Приморья (до 10 мкг/л). Различия в содержаниях на порядок величин, скорее всего, связаны с различием в методиках определения Ge.

Из актиноидов удалось обнаружить только уран, причем в Южной группе вод его концентрация на порядок превышает в Северной группе (рис. 44). В Северной группе содержание урана близко его концентрации в грунтовой воде. В целом распределение урана в термальных водах напоминает распределение фтора (рис. 44). Д.Банкс и др. (Banks, 1995), исследуя распределение радиоактивных элементов в Норвежских подземных водах, установили тесную корреляцию U с Mo (до 0.85), а также с As, Sb, меньше с Rn, Rb щелочностью. Наши данные говорят о том, что уран имеет положительную связь с температурой, но только для проявления Чистоводное (Чудаева и др. 1999). Результаты Б.Юма (Yum, 1993) показывают, что содержания U в

термальных водах в биотитовых гранитах Почьена (Ю.Корея) весьма невысокие (0.02-0.09 мкг/л).

Граниты, как известно, имеют повышенные кларки радия – источника радона. Кроме того, в зонах дробления и тектонических трещинах происходит повышенная эманация пород, которая еще более усиливается в условиях подогрева и в контакте с горячими водами в зоне глубокой циркуляции. Результаты предшествующих исследований показали, что воды слаборадоновые. В частности, в районе п.Чистоводное содержания радона в скв.1 (на месте естественного выхода) составляли 203-488 Бк/л. В источнике на левом берегу (т.4) 200-326 Бк/л; в глубокой скважине (т.2) 310-444 Бк/л и в скв.3 от 266 до 444 Бк/л. Еще в одной разведочной скважине (254 м), не опробованной нами на химический состав, отмечены значения радона 266-444 Бк/л. В водах верхней Чистоводненской группы замеренные значения радона составляли не выше 133 Бк/л.

Невысокие уровни радона в данном случае связаны не только с субстратом, но и с некоторым разбавлением вод при поступлении из зоны более глубокой циркуляции. На это указывают и более низкие значения радона на верхнем участке теплых вод п.Чистоводное, которые являются более разбавленными по сравнению с термальными водами нижнего участка. Из других теплых источников невысокие значения радона (67-530 а в среднем чуть более 100 Бк/л) были отмечены только в Синегорских проявлениях, приуроченных к тому же гранитному массиву. На северном участке термальных вод Приморья радон не был отмечен, что свидетельствует, видимо, о другом типе гранитов с более низкими содержаниями радия.

#### *2.2.1.5. Редкоземельные элементы*

Как отмечалось выше, термальные щелочные воды обычно содержат низкие концентрации РЗЭ, часто на пределе чувствительности ICP-MS. Новая модификация прибора, разработанная специалистами Токийского университета, позволила прямым методом определить концентрации РЗЭ в термальных водах месторождения Чистоводное.

На рис. 45 показаны профили РЗЭ, нормированные по отношению к сланцу для нижнего и верхнего участков месторождения Чистоводное. Для сравнения приведены данные по р. Чистоводная и дождевой воде. Общим для всех вод является некоторое обогащение тяжелыми РЗЭ и

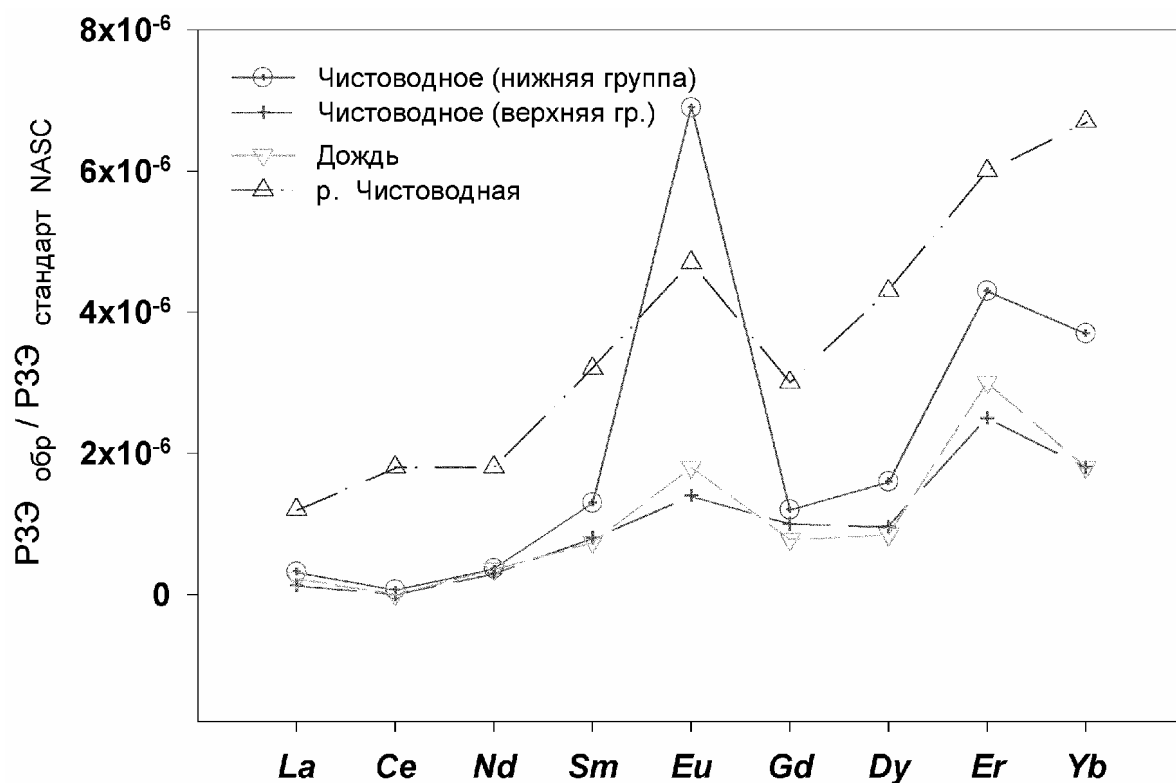
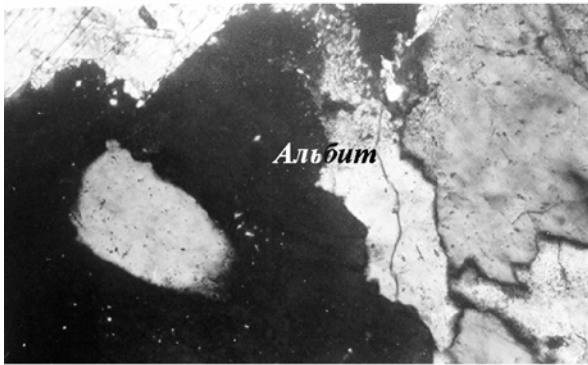
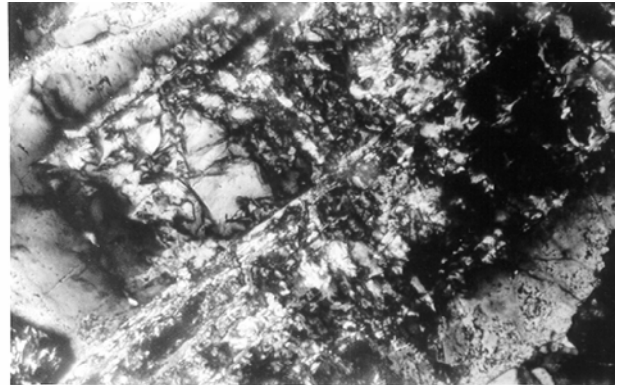


Рис. 45. Нормализованное распределение РЗЭ в термальных источниках месторождения. Чистоводное и фоновых водах этого района

Eu- аномалия. Уровень концентраций РЗЭ в термальных водах близок атмосферным осадкам, только Eu аномалия в водах нижнего участка выражена значительно ярче (рис. 45). В целом в р. Чистоводная концентрация элементов редкоземельной группы выше чем в термальных водах, что вполне объяснимо, так как речные воды имеют более низкий рН и, кроме того, процессы десорбции (перехода в раствор из взвеси) для речных вод играют существенную роль (Scholkovitz 1995). Природа Eu аномалии, которая ярко проявлена в термальной воде нижнего участка, связана с поступлением Eu из плагиоклаза во время взаимодействия с водой. Известно, что плагиоклазы имеют ярко выраженную европиевую аномалию в сравнении с другими минералами, содержащими РЗЭ (Rollinson, 1993). Разбавление термальных вод верхнего участка привело к снижению содержания Eu (рис. 45). Согласно данным (Moller et al., 1999), в  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  термальных водах Чешской республики, Германии, Турции в той или иной степени фиксировалась Eu аномалия. Наряду с плагиоклазом в водовмещающих гранитах содержится апатита до 7.2 мг, монацита – 10мг, сфена – 19мг в пробе гранита весом 5 кг. Вероятно, поступление в воду РЗЭ за счет растворения этих минералов ограничено, в силу их низкой растворимости при таких физико-химических условиях и относительно высокой скорости водообмена. Наблюдения в шлифах показывают, что плагиоклазы этого массива претерпели существенное вторичное изменение, выраженное в формировании серицита, вторичного альбита, цеолитов (фото 5).



Обр. AP-4. Месторождение Чистоводное. Биотитовый гранит. Развитие вторичного альбита на границе зерен калиевого полевого шпата



Обр. AP-5. Месторождение Чистоводное. Биотитовый гранит. Развитие вторичных цеолитов в центральной части таблицы полевого шпата

Фото 5. Шлифы гранитов месторождения Чистоводное (увеличение  $\times 100$ )

### 2.2.2. Газовый состав

Заметного поступления летучих компонентов по разломам с глубоких очагов в областях разгрузки термальных вод не отмечается. Данные В.А.Кирюхина, А.А.Резникова (1962) свидетельствуют о том, что в составе растворенных газов термальных вод Приморья аналогично другим термальным водам Дальнего Востока присутствует в подавляющем количестве азот (до 99%). Отмечается также небольшое количество  $H_2S$ , хотя совместное нахождение  $O_2$  и  $H_2S$  кажется маловероятным. По-видимому, газовая составляющая имеет прежде всего атмосферное происхождение, трансформированное в процессе глубокой циркуляции. Как несложно подсчитать на основании приведенных в таблице цифр, отношение  $Ar/100/N_2$  в спонтанно выделяющемся газе в Приморских термальных водах южной зоны изменяется соответственно 1.26; 1.27; 1.15, что с учетом ошибки анализа очень близко к аналогичному отношению в атмосфере (1.18). Небольшое увеличение этого отношения в аналогичных водах, проявляющихся далее на север (табл. 12), возможно, связано с добавлением растворенного газа, где отношение  $Ar/N_2$  выше за счет большей растворимости аргона в сравнении с  $N_2$ . Отсутствие влияния ювенильных газов подтверждается и низкими отношениями изотопов гелия  $^3He/^4He$  ( $0.1 - 0.24$ )  $\cdot 10^{-6}$

Таблица 12

Данные по газовому составу некоторых терм юга Дальнего Востока (по В.А. Кирюхину, А.А. Резникову 1962)

Название минерального источника	Тип газа	$O_2$	$CO_2$	$H_2S$	$CH_4$	$N_2$	Ar	He	Отношение He/Ar
Кульдур	растворенный	н/о	н/о	н/о	0,03	99,97	1,87	0,12	0,066
Кульдур	свободно выделяющийся	н/о	н/о	н/о	0,5	99,5	1,729	0,181	0,105
Быссинский	""	н/о	н/о	н/о	0,3	99,1	1,381	0,373	0,27
Тырминский	""	н/о	н/о	н/о	н/о	99,4	1,209		
Тумнинский	""	0,9	0,5	н/о	н/о	98,6	1,355	0,018	0,013
<i>Приморье, южная группа</i>									
Вангоу	""	9,1	н/о	0,1	н/о	90,8	1,139	0,019	0,017
Горячий ключ	""	0,4	н/о	0,2	н/о	99,4	1,266	0,068	0,054
Сухой ключ	""	0,5	н/о	0,4	н/о	99,1	1,142	0,054	0,049



для термальных вод месторождения Чистоводное ( Боголюбов и др., 1984).

### 2.2.3. Условия формирования вод

Состав стабильных изотопов  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в термальных водах аналогичен близлежащим речным и холодным подземным водам, и все они расположены близко к линии метеорных вод (рис. 46), указывая на метеорный источник термальных вод (Чудаева, и др., 1999; Чудаев, Чудаева и др., 2000, Чудаева, 2003)

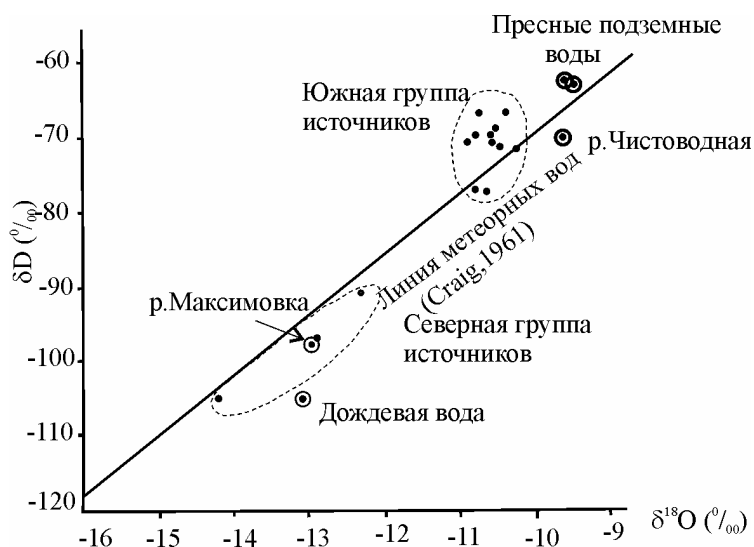


Рис. 46. Положение термальных вод Приморья на диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$

Источником теплых вод являются метеорные воды, поступающие на большую глубину и нагреваясь за счет термоградиента. Принимая средний геотермальный градиент  $30^\circ\text{C}/\text{км}$  и рассчитанную температуру глубинного резервуара около  $80^\circ\text{C}$  по кварцевому геотермометру, получаем глубину циркуляции около 2,5 км. Для такой глубины циркуляции температура вод на поверхности кажется достаточно низкой. Экспериментально установлено, что в угольных шахтах г. Партизанска на глубине 1,5 км температура воды составляет  $40^\circ\text{C}$ . Кроме того, по мере поступления к поверхности происходит не только кондуктивное охлаждение воды, но и смешивание с холодными водами верхних горизонтов.

Как уже отмечалось, газовая составляющая (главным образом азот) имеет атмосферное происхождение.

Химические процессы и вторичное минералообразование, имеющее место при взаимодействии воды с породой, могут быть поняты и оценены через химические реакции, происходящие на границе сред. Для оценки возможности растворения или осаждения минералов воспользуемся индексами насыщения минералов, рассчитанными нами для термальных вод Сихотэ-Алиня (табл. 13). Установлено, что термальные воды Приморья пересыщены по отношению к альбиту, адуляру, калиевому полевоому шпату, большой группе цеолитов, глинистым минералам (каолиниту, смектиту, иллиту), сапониту. Детальное изучение вторичных минералов в водовмещающих толщах свидетельствует, что обнаружены альбит, цеолиты, смектит, иллит и примеси каолинита и хлорита.

Индексы насыщения минералов для термальных вод Сихотэ-Алиня

Минералы	Чистоводное	Амгу	Сайон	Кхуцин
Адуляр	0	0,2	1	0,3
Альбит	0,7	1,1	1	1
КПШ	1,7	1,9	2,8	2
Гейландит	3,7	5	4,3	4,3
Клиноптилолит-Na	0,6	1,8	1,9	1,9
Клиноптилолит-K	5,1	4,3	5,9	5,9
Клиноптилолит-Ca	5,7	4,5	4,1	4,1
Клиноптилолит-Mg	2,7	1	1,2	1,2
Морденит	0,9	0,9	0,9	2,5
Стилбит	3,8	4	4	4,3
Ломонит	1,3	1,2	1,6	1,4
Cu <sub>2</sub> O	5	3,4	0,9	3,4
Бемит	0,5	0,4	0,9	0,9
Каолинит	1,9	1,6	2	2,8
Смектит Ca	1,1	1	1,9	1,9
Смектит K	0,4	0,3	1,5	1,5
Смектит Mg	0,9	0,9	1,8	1,8
Смектит Na	0,8	0,8	1,8	1,8
Иллит	0,4	0,5	1,6	1,6
Сапонит Na	1,9	3,6	1,9	
Сапонит K	1,6	3,7	1,5	
Сапонит H	0,9	2,5	1,8	
Сапонит Ca	2,3	3,9	1,8	
Парагонит	3,8	3,8	5,2	4,2

В шлифах водовмещающих гранитов месторождения Чистоводное хорошо видно формирование вторичного альбита между зерен калиевого полевого шпата и цеолитов по трещинкам спайности первичного альбита (фото 5).

На диаграмме  $\log(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}) - \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  (рис. 47, 48) термальные воды попадают в поле смектита и даже альбита, наконец, на диаграмме  $\log(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) - \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  рассматриваемые воды также находятся в поле устойчивости смектита, на границе с ломонитом.

Таким образом, природные наблюдения и термодинамические расчеты показывают относительно хорошую сходимость по качественному составу минералов, а появление вторичных минеральных фаз в определенной степени контролирует состав воды. Появление вторичного альбита сказывается прежде всего на концентрации натрия в термальных водах.

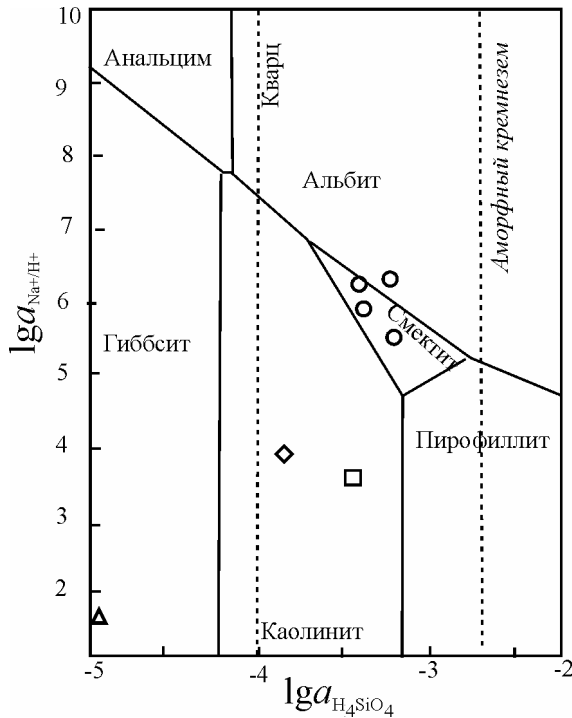


Рис. 47. Поля устойчивости минералов в системе:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C, по Дриверу (Drever, 1997)

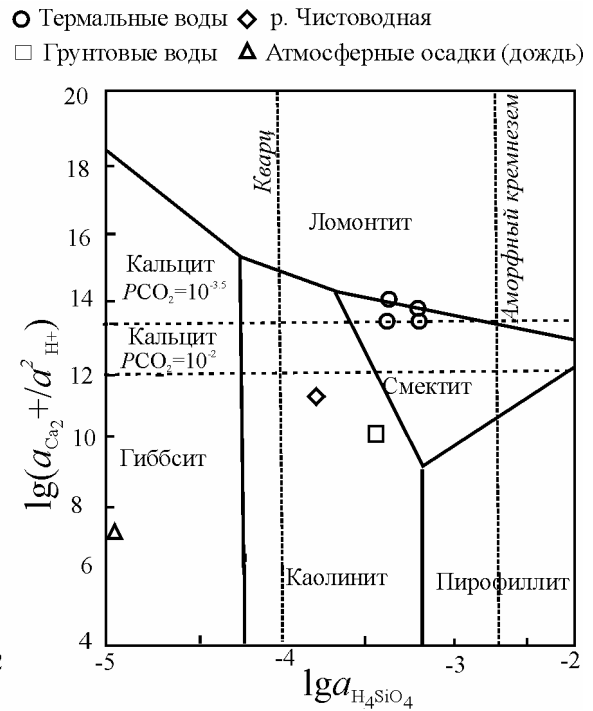


Рис. 48. Поля устойчивости минералов в системе:  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C, по Дриверу (Drever, 1997)

Заканчивая описание термальных вод Сихотэ-Алиня можно отметить следующее:

1. Рассмотренные азотные термальные воды Сихотэ-Алиня являются низкоминерализованными водами  $\text{HCO}_3^- - \text{Na}$  типа. Уровень концентрации большинства элементов ниже чем в аналогичных азотных термах Европы и Кореи. В сравнении с водами в Республике Корея, а также азотными термами Байкальской рифтовой зоны в приморских термах ниже Cl, F, но выше  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SiO}_2$ . Поведение химических элементов в изученных водах контролируется скоростью водообмена и формированием вторичных минеральных фаз

2. Приводимые ранее данные по высоким содержаниям металлов (Cu, Ag, Pb, Ti, V, Be) в Сихотэ-Алинских термах не подтверждается нашими результатами.

3. Впервые полученные данные по РЗЭ показали их низкую концентрацию, - ниже, чем в речных водах данного района. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует, что основным источником их поступления в воды служили плагиоклазы. Судя по низкой минерализация вод и характеру распределения РЗЭ, циркуляция вод в толще пород происходит достаточно быстро. Рассчитанная глубина погружения соответствует 2.5 км.

4. Соотношение изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что в основе водной компоненты лежит метеорная вода. Азот, составляющий основу газовой фазы, имеет атмосферное происхождение.

5. Подтверждается ранее высказанное утверждение (Кирюхин и Резников, 1962) о повышении температуры вод от Чистоводненских (на юге Сихотэ-Алиня) к Амгинским, Тумнинским

и Аненским (на севере), что на наш взгляд свидетельствует об увеличении теплового потока в этом направлении, обусловленное разуплотнением коры и, как следствие, появление в северной части молодого плиоценового вулканизма.

**Дальневосточный Геологический Институт Российской Академии Наук**

690022, Владивосток-22, пр-кт 100-летия Владивостоку, 159

Факс: (7 - 4232) 317847

Тел.: (7 - 4232) 318750

URL: <http://www.fegi.ru>

E-mail:

[office@fegi.ru](mailto:office@fegi.ru) - ученый секретарь ДВГИ ДВО РАН Н.А.Чепкая

[director@fegi.ru](mailto:director@fegi.ru) - директор ДВГИ, член-корреспондент РАН А.И.Ханчук