

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД И ГАЗОВ МУХЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)Н.А. Харитонова¹, Г.А. Челноков¹, В.В. Кулаков², Н.Н. Зыкин³¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск³Московский государственный университет им. Ломоносова, г. Москва

Поступила в редакцию 27 марта 2008 г.

В работе приведены новые данные по гидрохимии двух типов холодных углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Хабаровский край). Первый тип вод относится к водам $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, имеет относительно невысокую минерализацию (до 1,7 г/л) и характеризуется повышенным содержанием Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , SiO_2 . Второй тип вод относится к водам $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава, имеет высокую минерализацию (до 14 г/л) и обогащен Li^+ , B , Sr^{2+} , Br и I . Новые данные по изотопам кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и водорода (δD) в водах, а также углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в газовой фазе в совокупности с детальным анализом геологических и гидрогеологических условий района позволили решить вопрос о происхождении минеральных вод обоих типов. На основе данных по содержанию трития (^3H) в подземных и поверхностных водах района было оценено время циркуляции минеральных вод. Установлено, что формирование $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод происходит в результате взаимодействия метеорных вод с водовмещающими породами при активном участии CO_2 в условиях замедленного водообмена, в то время как формирование $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ происходит в условиях значительно более быстрого водообмена.

Ключевые слова: гидрогеохимия, минеральные воды, углекислый газ, изотопы, Дальний Восток.

ВВЕДЕНИЕ

В южной части Хабаровского края, в 100 км к востоку от г. Хабаровска (рис. 1) расположено уникальное месторождение холодных углекислых минеральных вод, открытое В.А. Ярмолюком в 1937 году, – Мухенское. Уникальность месторождения заключается в высокой газонасыщенности и в разнообразии геохимических типов вод. На территории Мухенского месторождения скважинами вскрыты два типа холодных углекислых минеральных вод: $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$. Кальциево-магниевый тип вод имеет относительно невысокую минерализацию (до 1,7 г/л) и характеризуется повышенным содержанием Fe , Mn , Ba , SiO_2 , а содовый, с высокой минерализацией (до 14 г/л), обогащен Li , B , Sr , Br и I . Несмотря на то, что месторождение занимает обширную территорию (более 20 км²), в настоящее время разрабатывается и остается наиболее изученным Пунчинский участок. С 1989 г. на этом участке производится отбор минеральных вод с последующим их розливом. Минеральная Мухенская вода бутылкируется и поступает в продажу,

$\text{HCO}_3\text{-Na}$ тип вод – под названием “Хабаровская I”, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ – под названием “Хабаровская III”. Воды применяются при болезнях желудочно-кишечного тракта, заболеваниях печени, а наружное – для лечения периферической нервной системы и кожных болезней [8]. Аналогом кальциево-магниевого типа воды являются такие известные источники как Дарасун, Шиванда и Шмаковка. Аналогом более высокоминерализованных натриевых вод являются Поляно-Квасовские и Уцерские воды.

Несмотря на многолетние исследования [1, 2, 9, 10] месторождения, комплексных работ, раскрывающих проблему формирования и эволюции двух типов минеральных вод, не проводилось. Основной целью настоящей работы являлось выяснение генезиса как водной, так и газовой фаз месторождения. Кроме того, на основе детальных исследований геолого-гидрогеологических условий месторождения, гидрогеохимии подземных вод, а также на данных компьютерного моделирования взаимодействия вода-порода была исследована проблема эволюции минеральных вод. Установлено, что формирование минераль-

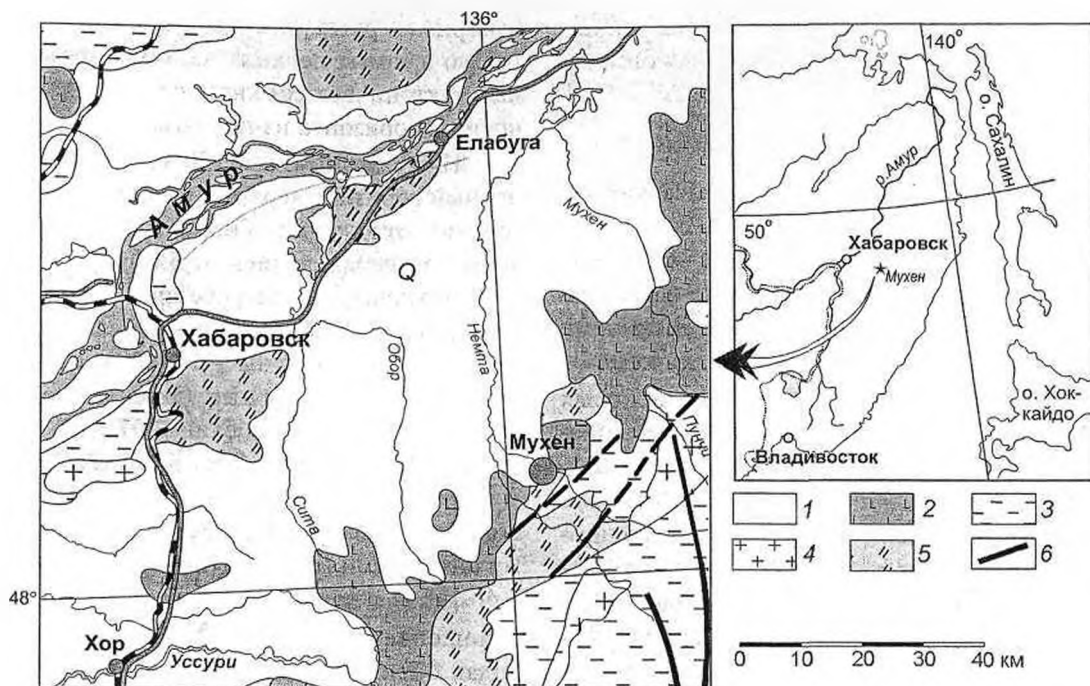


Рис. 1. Местоположение и схема геологического строения [6] района месторождения минеральных углекислых вод “Мухен” (с дополнениями и изменениями).

1 – четвертичные аллювиальные отложения, 2 – плиоцен-четвертичные базальты, 3 – нижнемеловые терригенные отложения, 4 – раннемеловые граниты, 5 – юрские вулканогенно-кремнисто-терригенные отложения, 6 – разломы.

ных углекислых подземных вод обусловлено активной разломной тектоникой и выходами в приповерхностную зону углекислого газа.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Месторождение “Мухен” расположено на стыке Среднеамурского осадочного бассейна [3] и крупной горной системы Сихотэ-Алинь. Среднеамурский осадочный бассейн представляет собой систему грабен и горстов.

В геологическом строении района принимают участие образования юрской аккреционной призмы, нижнемеловые терригенные отложения, олигоцен-миоценовые осадочные породы, миоценовые и плиоцен-четвертичные базальтовые покровы, несогласно перекрывающие вышеуказанные образования, и четвертичные аллювиальные отложения (рис. 1) [3, 6].

В пределах месторождения мезозойские отложения перекрыты толщей олигоцен-миоценовых рыхлых и слабоуплотненных пород мощностью от 30 до 400 м. Толща представлена гравийно-щебенистыми и галечными отложениями, песками, глинисто-алевритовыми породами, и содержит пласты (до 11) бурых (2Б) углей, а также тела основных вулканитов, главным образом, базальтов с участками пемзовых туфобрекчий.

Обширные покровы неогеновых базальтов и андезибазальтов имеют мощность порядка 50 м (до 100 м в районе Мухенского бурогоугольного месторождения). В верхних частях разрезов встречаются туфобрекчий, чаще пемзового типа.

Наиболее молодые основные вулканиты представлены покровами мощных (110–400 м) плиоцен-четвертичных высокоглиноземистых базальтов и андезибазальтов, распространенных на обширных площадях и занимающих все водораздельное пространство района. Строение покровов неоднородно, преобладают порфировые пироксеновые базальты, реже – пористые гиаобазальты и оливинсодержащие базальты.

Комплексы пород, слагающих район исследования, разбиты многочисленными тектоническими нарушениями. По данным геофизических исследований, одним из крупнейших является Пунчинский разлом. Он имеет юго-восточное направление, протягиваясь от западной границы района до долины р. Мухен под чехлом кайнозойских вулканогенно-осадочных пород. Мощность зоны разлома не менее 150–200 м. Вдоль разлома наблюдаются многочисленные проявления газа.

Интенсивная тектоническая проработка района явилась причиной развития зон трещиноватости

в базальтах и, соответственно, образования так называемых “фильтрационных окон”, являющихся областями питания подземных вод (рис. 2).

ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Принципиальная схема гидрогеологических условий Пунчинского участка показана на блок-схеме (рис. 2). В пределах месторождения под четвертичными полигенетическими слабопроницаемыми глинами и мощным чехлом базальтов скважинами вскрыты два типа углекислых минеральных вод.

Водоносный горизонт олигоцен–миоценовых отложений, содержащий гидрокарбонатные кальциево-магниевые углекислые минеральные воды, залегает на глубине около 100 м и вскрывается скважиной № 3. Воды горизонта имеют невысокую минерализацию (0.4–1.7 г/л), рН вод изменяется в пределах 4.9–5.8. Верхняя часть толщи представлена грубым материалом (галька, гравий, валуны на песчано-глинистом цементе). Ниже по разрезу наблюдается чередование глин, алевритов, углей и песков с гравием и галькой. В целом по разрезу преобладают тонкие фации (глина, алеврит). Воды пластово-порового типа,

напорные, разгрузка на поверхность происходит только в самых верхних частях разреза, в ослабленных тектонических окнах, или местах выхода водоносного горизонта из-под базальтов.

Ниже, на глубине 150 м, распространен водоносный горизонт верхней трещиноватой зоны мезозойских отложений. Гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией от 5.0 до 14.3 г/л и рН 7.2–7.5 приурочены к погребенной коре выветривания мезозойских отложений и вскрываются скважиной № 30. Мощность зоны – 10–20 м. Воды трещинно-жильного типа, напорные, без естественной разгрузки. Дебит скважин слабый (0.07 л/с). Водовмещающие породы представлены плотными трещиноватыми песчаниками, алевролитами, глинистыми и кремнисто-глинистыми сланцами, иногда прорваны малыми интрузиями гранодиоритов и гранит-порфиров.

На диаграмме Пайпера (рис. 3) показаны соотношения основных компонентов в минеральных водах обоих типов, поверхностных водах (р. Пунчи), для сравнения на рисунок были добавлены литературные данные по составу рассолов [16], дожда [13] и вод, формирующихся в базальтах [16].

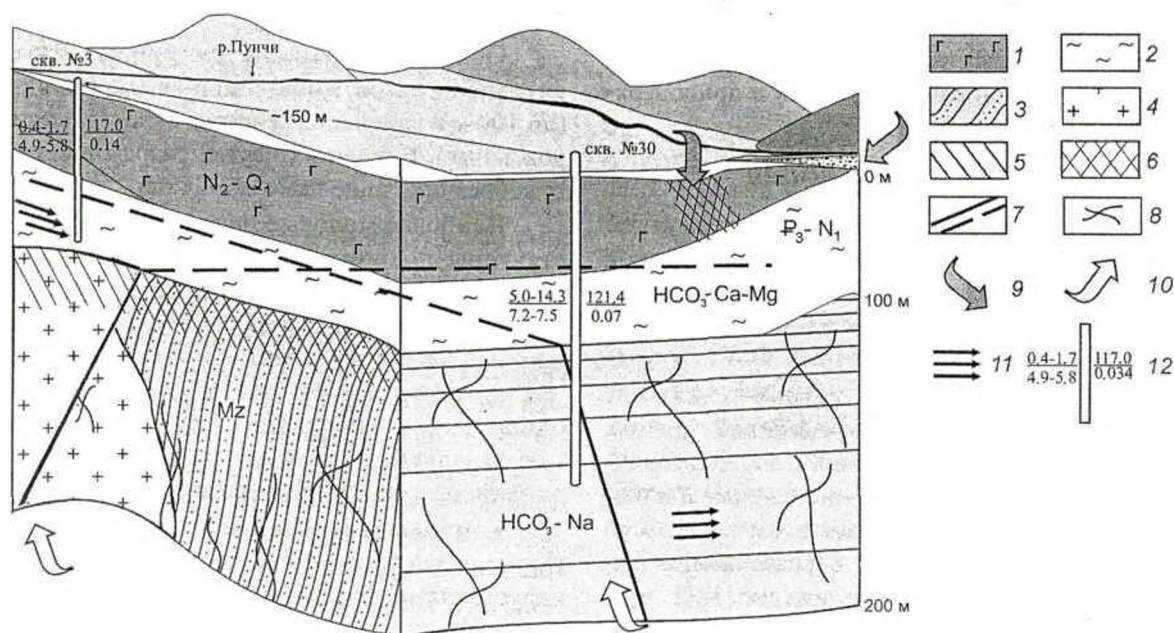


Рис. 2. Блок-схема гидрогеологических условий Пунчинского участка Мухенского месторождения.

1 – водоупорные плиоцен-нижнечетвертичные базальтовые покровы, 2 – водоносный горизонт олигоцен-миоценовых слабоуплотненных и уплотненных пород ($\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ тип вод), 3 – водоносный горизонт осадочных образований мезозоя ($\text{HCO}_3\text{-Na}$ тип вод), 4 – раннемеловые гранитоиды, 5 – зоны выветривания, 6 – зоны трещиноватости в базальтах (“фильтрационные окна”), 7 – разломы, 8 – трещиноватость пород, 9 – области питания подземных вод, 10 – пути поступления углекислого газа, 11 – основное направление течения подземных вод, 12 – гидрогеологические скважины (цифры у стрелки: справа: в числителе – статический уровень, м; в знаменателе – дебит (л/сек); слева: в числителе – минерализация (г/л), в знаменателе – рН.

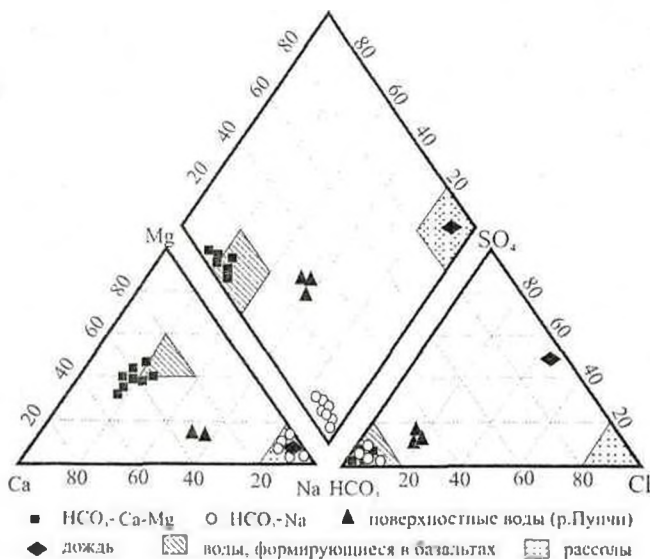


Рис. 3. Соотношение основных ионов в подземных и поверхностных водах района.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ образцов

Изучение состава минеральных вод и газов проводилось с 2000 по 2006 гг. Водные пробы анализировались на макро-, микро- и редкоземельные элементы. Нестабильные параметры измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0,45 μm . Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) не фильтровались и отбирались в стеклянную посуду. Пробы для определения трития отбирались без предварительного подкисления и фильтрации в пластиковые бутылки.

Катионы были проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ISP-OES) и индуктивной плазменной масс-спектропии (ISP-MS), состав газа исследовался методом газовой хроматографии. Стабильные изотопы $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в водной и газовой фазах определялись на масс-спектрометре MI-1201M. Измерения трития выполнены газовым пропорциональным счетчиком с рабочим объемом 4 литра без обогащения (концентрирования) в ТОИ ДВО РАН. Подробно методики пробоподготовки и измерения представлены в работе Горячева В.А. [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимия и изотопия вод

Анализ химического состава подземных и поверхностных вод (р. Пунчи) показывает, что минерализация исследуемых вод возрастает по направле-

нию от речных вод к $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ водам и далее к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водам. Очевидно, что основное повышение минерализации вызвано поступлением в воду двух компонентов: гидрокарбонат-иона и катиона натрия (рис. 4). Рассчитанный коэффициент корреляции (r) для гидрокарбонат-иона составляет 0,99, а для натрия – 0,98.

Представительные результаты химических анализов исследуемых вод приведены в табл. 1. Отметим, что натриевые воды характеризуются повышенными содержаниями следующих компонентов: Cl^- (109–120 мг/л), Li^+ (до 3,5 мг/л), В (50–60 мг/л), Sr^{2+} (до 0,3 мг/л) и Br^- (0,15 мг/л), а также I^- (около 0,04 мг/л). В кальциево-магниевых водах фиксируются повышенные содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (до 13 мг/л), Mn^{2+} (до 0,6 мг/л), Ba^{2+} (до 0,2 мг/л) и Si (SiO_2 около 80 мг/л). Для вод обоих типов наблюдается прямая корреляция по содержанию в них ионов калия и лития с коэффициентом корреляции 0,993 (рис. 5а), кальция и магния с r равным 0,97 (рис. 5б), кремния и железа с r – 0,92 (рис. 5в), калия и кальция с r – 0,98 (рис. 5г). Прямая зависимость между содержаниями вышеперечисленных компонентов в водах и высокий корреляционный коэффициент свидетельствует о том, что, несмотря на столь высокие различия в концентрациях, данные элементы поступают как в $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, так и в $\text{HCO}_3\text{-Na}$ подземные воды из единого источника. Поступление в водную систему углекислого газа, сдвигающего рН раствора в более кислотную область и делающего среду более агрессивной, вызывает более интенсивное растворение водовмещающих пород. Обнаруженная обратная корреляция по содержанию кремния и кальция, кремния и натрия и кремния и калия, видимо, указывает на то, что одновременно с растворением первичных алюмосиликатов и поступлением в воды макрокомпонентов происходит активное удаление кремния из вод. Взаимосвязей между $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Ba}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ не установлено. Обогащение микрокомпонентами (Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni) $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ вод вызвано их выщелачиванием из силикатов и алюмосиликатов, слагающих толщу базальтового покрова. Повышенное содержание Li, В и Sr в $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водах связано с активным выщелачиванием этих компонентов в присутствии CO_2 из песчаников и сланцев, слагающих комплекс водовмещающих пород. Анализ химического состава обоих типов подземных вод в течение последних десяти лет свидетельствует о стабильности в содержании всех макрокомпонентов. Однако для вод $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типа было отмечено устойчивое увеличение в концентрациях бора и стронция.

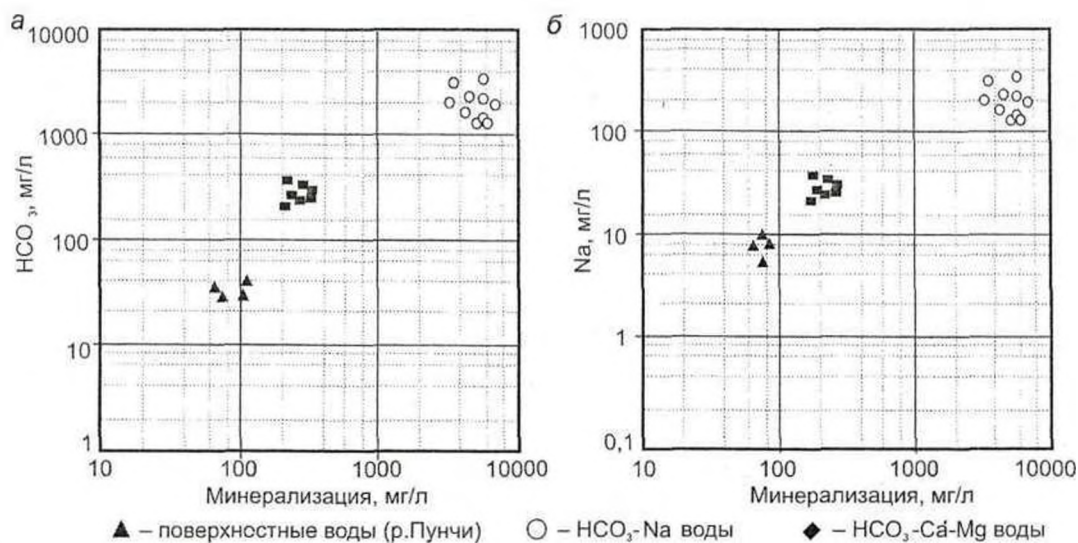


Рис. 4. Зависимость минерализации вод от содержаний в водах гидрокарбонат-иона и катиона натрия.

Таблица 1. Химический состав вод Пунчинского участка Мухенского месторождения, (мг/л).

Компоненты	р. Пунчи	$\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды		$\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ воды	
		Фильт.	Не фильт.	Фильт.	Не фильт.
Минерализация	140	10117	10200	350	500
pH	6.1	7	7	5.3	5.3
Na	12.96	2400	2135	17	19
Mg	1.8	57.3	87.5	20	21
K	2.89	46.4	62	0.93	2.3
Ca	6.5	113	140.3	29	26.8
SO_4	6	3	8	3.5	4.9
Cl	7.1	109	119	1.2	1.2
HCO_3	51.9	7300	7575	229	249
F	н.о.	0.4	н.а.	0.1	0.14
Al	0.15	0.002	н.о.	0.078	0.15
B	н.а.	66	н.а.	0.16	н.а.
SiO_2	22.99	9.77	31.6	18.5	80.41
Fe	1.5	0.081	0.8	11.51	13.5
Mn	0.01	0.007	0.046	0.261	0.574
Ba	0.019	0.006	0.101	0.068	0.166
Sr	0.088	0.028	0.295	0.115	0.316
Li	0.005	2.098	1.9	0.006	0.223
Be	0.0002	0.0001	0.0003	0.0002	0.0006
Sc	0.001	0.0005	0.001	0.0007	0.003
V	0.003	0.0023	0.002	0.0003	0.0014
Cr	0.0009	0.001	0.003	0.001	0.005
Co	н.о.	0.0003	0.0002	0.002	0.004
Ni	0.0007	н.о.	н.о.	0.006	0.013
Cu	0.008	0.142	0.196	0.002	0.015
Zn	0.014	0.001	0.03	0.005	0.02
As	0.009	0.0002	0.009	0.0001	0.02
Se	0.001	н.о.	0.0006	н.о.	0.0012
Rb	0.002	0.067	0.055	0.001	0.008
Ag	0.002	0.0001	0.0004	н.о.	0.0003
Cd	0.00009	н.о.	0.00013	н.о.	0.00013
Cs	0.0003	н.о.	0.021	н.о.	0.002
Br	н.а.	0.146	н.а.	0.068	н.а.
I	н.а.	0.042	н.а.	0.003	н.а.
$\delta\text{D}, \text{‰}$	-110		-69		-103
$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$	-14.4		-25.2		-14.2
Тритий, Т.Е.	29.3		6.0		27.6

Примечание. н.о. – не определялось, н.а. – не анализировалось

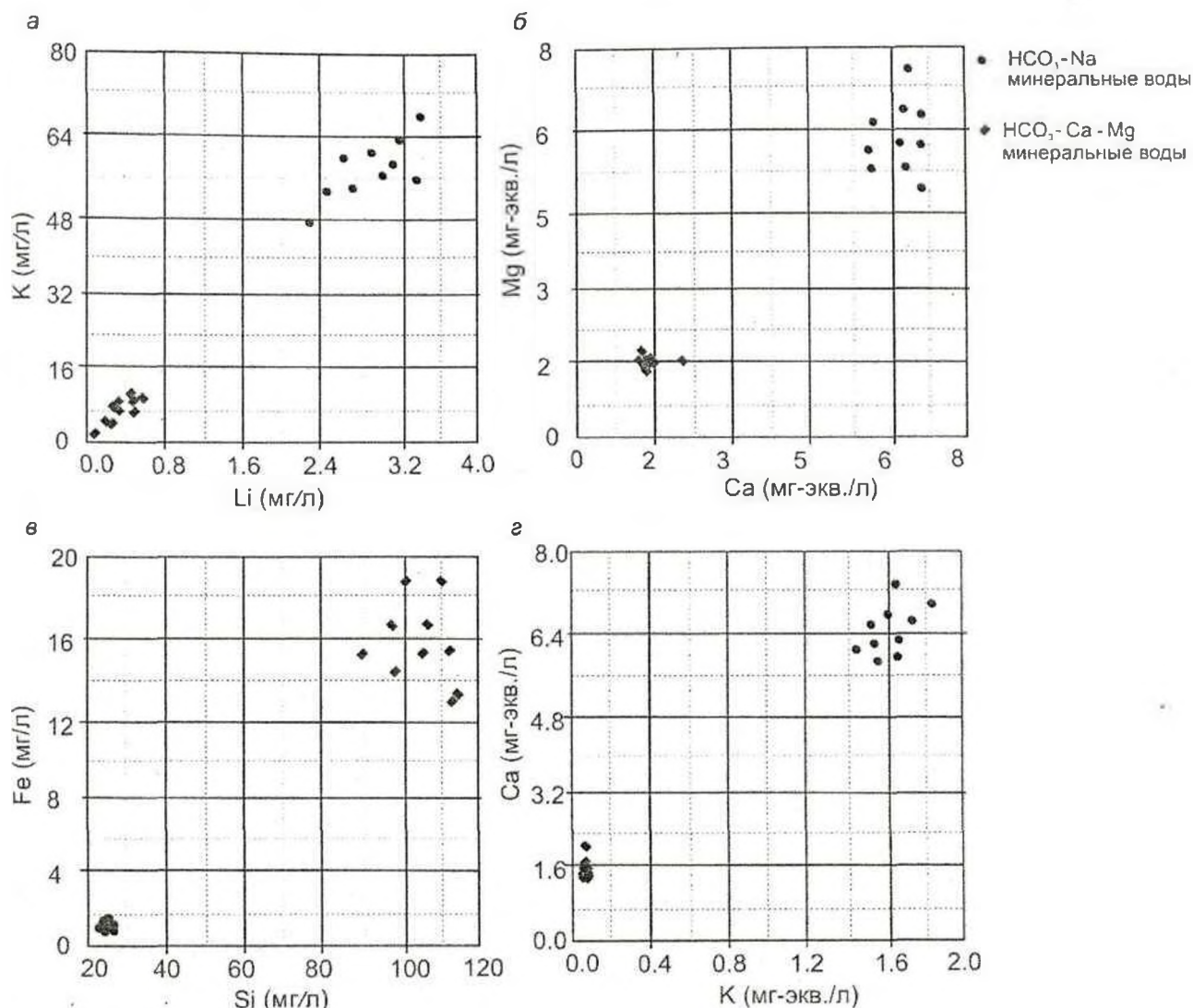


Рис. 5. Взаимоотношение содержаний компонентов в подземных водах.

Соотношения основных компонентов вод (табл. 2) позволяют с уверенностью говорить, что в формировании HCO_3 -Na вод седиментационные воды морского генезиса не участвуют, и оба типа вод являются инфильтрационными метеорными водами.

Молярное соотношение $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ изменяется от 0.006 в кальциево-магниевых водах до 0.024 в содовых водах. Полученные данные близки к молярным соотношениям $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в сланцах (0.007) [24] и натриевых полевых шпатах (0.01–0.02) [26]. Увеличение молярного соотношения $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ с ростом минерализации вод, по-видимому, вызвано осаждением кальцита и растворением натриевых полевых шпатов.

Для определения равновесно-неравновесных условий в системе вода–порода были применены

компьютерные программы Phreeqc [25], Waterq 4f [17] и Aquachem 5.1. [27]. Термодинамическое моделирование показало, что HCO_3 -Ca-Mg воды недосыщены по отношению ко всем карбонатным минералам за исключением сидерита (индекс насыщения кальцита (-2.5), арагонита (-2.6), доломита (-4.4), сидерита (0.7), стронцианита (-3.5)), сульфатам (индекс насыщения гипса (-3.6), ангидрита (-3.8), целестина (-3.6)), а также к плагиоклазам (индекс насыщения анортита (-5.7) и альбита (-2.0)), калиевому полевому шпату (-1.4), оливинам (-16.5) и пироксенам (-10.7), аморфному кремнезему (-0.2) и пересыщены кварцем (1.1) и глинистыми минералами (индекс насыщения каолинита – (7.9) и смектита – (7.0)). Небольшое пересыщение по отношению к сидериту связано с высоким содержанием двухвалентного же-

Таблица 2. Соотношения основных компонентов в поверхностных и подземных водах месторождения Мухен.

Тип воды	rNa^+/rCl^+	Ca^{2+}/SO_4^{2-}	Ca^{2+}/Mg^{2+}	Ca^{2+}/Sr^{2+}	Cl^-/Br^-	Br^-/I^-
Вода океана	0.85	0.15	0.32	33	300	1300
Река Пунчи	2.81	1.08	3.61	—	—	—
HCO_3^-Na	37.78	4.80	2.27	25	690	3.4
HCO_3^-Ca-Mg	24.56	8.38	1.44	247	20	22
Седиментационные воды морского генезиса*	<0.85	—	—	≈33	<300	≈1300
Метеорные воды выщелачивания *	>0.85	—	—	≈200	>300	—

Примечание. * – Данные Климентов и Богданов [7].

леза в этом типе вод. HCO_3^-Na воды находятся в равновесии с кварцем (0.5) и халцедоном (0.3), пересыщены всеми карбонатными минералами (индекс насыщения кальцита (1.6), арагонита (1.5), доломита (3.2), сидерита (0.7), стронцианита (0.9)), а также глинистыми минералами (индекс насыщения каолинита составляет (7.0) и смектита (6.1)), и недосыщены по отношению к сульфатным минералам, альбиту (-1.6), анортиту (-2.8) и хлориту (-7.5).

Термодинамические расчеты показывают, что оба исследуемых типа минеральных вод неравновесны к исходным породам и находятся в равновесии с глинистыми минералами. Однако HCO_3^-Ca-Mg воды находятся на этапе первичного накопления кальция в воде и источником этого элемента являются кальций-содержащие минералы водовмещающих пород. Кремнезем удаляется из воды путем осаждения вторичного кварца, который заполняет трещины водовмещающих пород. Содовые воды, наоборот, уже прошли карбонатный барьер и пересыщены всеми карбонатными минералами. Следовательно, кальций не накапливается в этом типе вод, а выводится из раствора и осаждается в виде карбонатов, в то же время натрий накапливается в растворе, выщелачиваясь из первичных алюмосиликатов. Причем присутствие постоянного градиента по CO_2 обеспечивает поступление в воду значительных концентраций этого элемента, поскольку из уравнения реакции растворения альбита в присутствии CO_2 очевидно, что концентрация Na^+ в растворе прямо пропорциональна давлению газа в системе.

Сравнение данных по расчету индексов насыщения с минеральным составом водовмещающих пород показало их соответствие друг другу. Вторичные изменения базальтов выражены в замещении оливина и стекла основной массы идиингистом и глинистыми минералами.

На диаграммах стабильности минералов изученные воды располагаются в поле стабильности следующих минералов: поверхностные и гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды – каоли-

нита, а гидрокарбонатные натриевые воды – монтмориллонита.

Полученные результаты показывают, что гидрокарбонатные натриевые воды формируются в результате более длительного времени взаимодействия с горными породами, чем гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды и успевают перейти карбонатный барьер. Это заключение было подтверждено результатами определений трития в подземных и поверхностных водах [9]. HCO_3^-Ca-Mg воды по содержанию трития (27.6 ТЕ) очень близки к поверхностным водам реки Пунчи (29.3 ТЕ), в то время как HCO_3^-Na воды имеют концентрации трития в 4.5 раза меньше (6.0 ТЕ). Таким образом, оба типа исследуемых минеральных вод являются достаточно молодыми (сформировались после 1952 г.) и видимо, имеют период циркуляции не более 55 лет. Следовательно, можно говорить о том, что HCO_3^-Ca-Mg воды являются водами активного водообмена с очень близко расположенными областями их питания и разгрузки. В то же время HCO_3^-Na воды, имея, несомненно, метеорное происхождение, гораздо более длительное время взаимодействуют с водовмещающими породами. Предположение о том, что HCO_3^-Ca-Mg воды образуются в результате разбавления высокоминерализованных вод HCO_3^-Na более глубоких горизонтов пресными поверхностными водами, как считал С.И. Батюков (1974 г.), не подтверждено результатами моделирования смешения этих вод. Моделирование проводилось с использованием программы AQUACHEM 5.1. В целом, генезис HCO_3^-Na минеральных вод Пунчинского участка хорошо согласуется с гипотезой образования содовых вод, предложенной С.Л. Шварцевым [15].

Изучение изотопов кислорода и водорода (δD , $\delta^{18}O$) в водах скважин № 3 и № 30 также выявило их различия (рис. 6). Нами установлено, что гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды (скв. № 3) по изотопным характеристикам соответствуют метеорным водам района ($\delta D = -103 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = -14.2 \text{ ‰}$; р. Пунчи: $\delta D = -110 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = -14.4 \text{ ‰}$), и так же как,

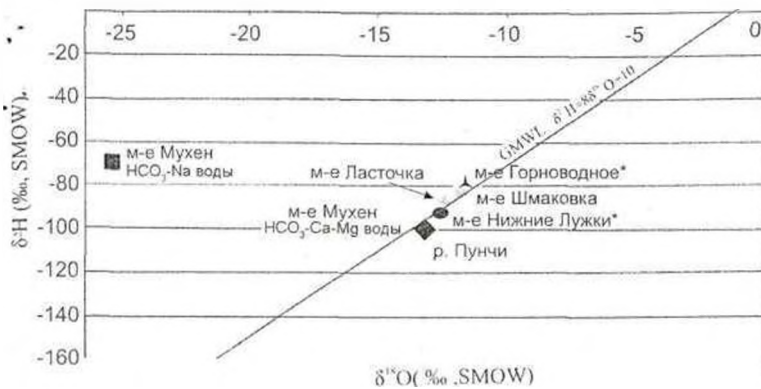


Рис. 6. Соотношения изотопов кислорода и водорода в водах скважин Пунчинского участка месторождения Мухен, р. Пунчи и углекислых минеральных вод Приморья [14].

и холодные углекислые воды Приморья, близко лежат к мировой линии метеорных вод (GMWL). В то же время для гидрокарбонатных натриевых вод (скв. № 30) получено значительное отклонение от линии метеорных вод по изотопному составу кислорода ($\delta D = -70$ ‰, $\delta^{18}O = -25.2$ ‰). Так называемый “отрицательный сдвиг”, скорее всего, является результатом изотопного обмена кислорода воды и углекислого газа при преобладании массы углекислого газа над массой воды. Это предположение соответствует геолого-гидрогеологическими условиями месторождения: газонасыщенность минеральных вод этого типа очень высокая, дебит попутного газа составляет около 6.5 л/с, в то время как дебит воды в скважине не превышает 0.14 л/с.

Геохимия газа

Химический и изотопный состав спонтанно выделяющегося газа из изученных скважин представлен в таблице 3. По химическому составу газ обеих скважин практически идентичен и является чистым углекислым газом, объем примеси остальных газов не превышает 0.8 %. Сопоставление состава газа месторождения Мухен с газом из других месторождений Дальнего Востока с высоким парциальным давлением CO_2 показало их схожесть (табл. 3).

Газовый фактор, т.е. отношение объема газа к объему воды, для различных водоносных горизонтов месторождения различен. Для пластово-поровых вод низкой минерализации (HCO_3 -Ca-Mg) он составляет примерно 3, общая газонасыщенность — средняя и находится в пределах 1.3 л/с, в то время как гидрокарбонатные натриевые воды в трещинных коллекторах имеют высокую общую газонасыщенность около 6.5 л/с и газовый фактор 32–50. В 90-е годы прошлого столетия попутный газ из скважины № 30 утилизировался и использовался для пищевых и технических целей. Рассчитанное нами парциальное давление углекислого газа в

воде показывает, что оно составляет 0.24 бар для скважины № 3 и 0.47 бара для скважины № 30.

Вопрос об источнике углекислого газа для всех месторождений углекислых минеральных вод является наиболее дискуссионным. Обычно рассматривается три источника газовой составляющей, а именно: 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам; 2) образование CO_2 в процессе метаморфизма карбонатного вещества и 3) выделение CO_2 при разложении органического вещества. Мы исследовали генезис углекислого газа на месторождении Мухен с помощью определения содержания $\delta^{13}C$, поскольку многие ученые [20, 28], изучающие углекислые воды с высоким pCO_2 , считают, что $\delta^{13}C$ является индикатором при определении источника CO_2 в водах этого типа. Полученные величины $\delta^{13}C$ как растворенного, так и попутного газа лежат в пределах -3.5 ‰ — -4.62 ‰ и свидетельствуют (табл. 3), что газ в обеих скважинах имеет один источник и является мантийным, поскольку, по данным ряда исследователей [18, 21] значение $\delta^{13}C$ для газа, имеющего мантийное происхождение, лежит в пределах значений $-8 < \delta^{13}C$ ‰ < -4 . Кроме того, установлено, что имеющий органическое происхождение углекислый газ имеет значения $\delta^{13}C$ в пределах $-26 < \delta^{13}C$ ‰ < -12 , в то время как углекислый газ, образующийся при разложении карбонатов, имеет значение $\delta^{13}C$, лежащее в области $0 < \delta^{13}C$ ‰ $< +2$ [22], т.е. для органического происхождения исследуемые газы слишком “утяжелены”, а для углерода морских карбонатов “облегчены”. Кроме того, наши данные по содержанию $\delta^{13}C$ в газовой фазе месторождения Мухен хорошо согласуются с результатами исследования $\delta^{13}C$ в газовой составляющей из месторождений углекислых минеральных вод сопредельных территорий (табл. 3) [12, 14]. Данные исследований изотопных соотношений гелия для некоторых месторождений северной и центральной частей Сихотэ-Алиня, а также северо-востока Китая также позволяют наиболее вероятным считать угле-

Таблица 3. Химический и изотопный состав газовой фазы на месторождении Мухен, месторождениях Приморья и северо-востока Китая.

Месторождение / Номера скважин	Тип подземных вод	pCO ₂	Содержание в объемных %				$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (PDB)	
			CO ₂	N ₂	O ₂	прочие	своб. газ	раств. газ
Мухен / 30-283	HCO ₃ -Na	0.47	99.4-99.7	0.26-0.60	0.01-0.07	0.1	-3.5	-4.2
Мухен/ 3-1986	Ca-Mg-HCO ₃	0.24	99.3-99.5	0.39-0.64	0.09-0.12	0.05	-4.38	-4.62
Шмаковка*	HCO ₃ -Ca-Mg	0.62	97.92	0.74	<0.05	1.29	-4.77	-
Горноводное*	HCO ₃ -Ca-Na	0.74	94.75	5.05	<0.05	0.15	-6.9	-10.79
Ласточка**	HCO ₃ -Na	0.6	99.8	0.15	0.05	-	-6.20	-6.53
Удалянчи-02***	HCO ₃ -Ca-Mg-	-	98	1	0.5	0.5	-6.41	-6.95
Удалянчи-03***	HCO ₃ -Ca-Mg	-	99	0.5	<0.05	0.4	-6.46	-7.07

Примечание. Данные работ: * – [14], ** – [23], *** – [19].

кислый газ глубинным. Сопоставляя полученные данные по содержанию $\delta^{13}\text{C}$ в газовой фазе месторождения Мухен с данными по составу газа из других месторождений, можно сделать вывод о единой мантийной природе углекислого газа. Многочисленные проявления углекислого газа распространены вдоль региональных тектонических нарушений, которые, в свою очередь, являются каналами поступления газа к поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование современных аналитических методов для изучения геохимии вод и газов месторождения Мухен позволило сделать следующие выводы:

1. Обширное поступление углекислого газа по глубинным разломам в приповерхностные водоносные горизонты является основным фактором, обуславливающим формирование Мухенского месторождения углекислых минеральных вод. Полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ (газ) свидетельствуют, что газ в обеих скважинах имеет один источник и является мантийным, что хорошо соотносится с данными по другим месторождениям углекислых вод Дальнего Востока.

2. Минеральные воды обоих геохимических типов имеют метеорное происхождение, а ведущую роль в формировании их геохимического облика играет взаимодействие в системе вода–порода–газ. Формирование гидрокарбонатных магниево-кальциевых углекислых вод происходит в условиях интенсивного водообмена в результате взаимодействия метеорных вод с водовмещающими породами. Образование натриевых гидрокарбонатных вод происходит в условиях замедленного водообмена при движении метеорных вод на глубину, где, реагируя с водовмещающими породами (сланцами, песчаниками, гранитами), воды преобразуют свой химический состав. На пути изме-

нения химического состава воды проходят карбонатный барьер, происходит удаление кальция из раствора при осаждении карбонатов, сопровождающееся образованием глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита), что способствует накоплению натрия в водах. Большая разница в минерализации минеральных вод вызвана различием (более чем в 10 раз) в парциальном давлении газа при реакциях.

3. “Отрицательный сдвиг” по $\delta^{18}\text{O}$ в гидрокарбонатных натриевых водах является результатом изотопного обмена кислорода воды и углекислого газа при преобладании массы углекислого газа над массой воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН, грант № 06-Ш-А-08-323.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатков Н.М. Минеральные источники Приморья и Приамурья // Охрана природы на Дальнем Востоке. Владивосток, 1963. Вып. 1. С. 149–158.
2. Богатков Н.М., Батюков С.И. Ресурсы минеральных лечебных вод восточной части БАМ: Ресурсы и химический состав природных вод Дальнего Востока // Вопросы географии Дальнего Востока. Хабаровск, 1975. С. 16–27.
3. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
4. Горячев В.А. Разработка и применение высокочувствительного газового пропорционального метода измерения трития в интересах океанографии: Автореф. дис.... канд. (докт.) геол.-минер. наук. ТОИ ДВО РАН. Владивосток, 1997. 20 с.
5. Зыкин Н.А., Харитонова Н.А., Челноков Г. А. Результаты исследований изотопного состава кислорода и водорода воды месторождений углекислых вод Дальнего Востока // Материалы XVIII Симпозиума по геохимии изотопов им. Академика А.П. Виноградова. М., 2007. С. 104–105.
6. Карсаков Л.П., Чжао Чуньцин, Горошко М.В. и др. Тек-

- тоника, глубинное строение, металлогения области сочленения Центрально-азиатского и Тихоокеанского поясов. Объясн. зап. к Тектонической карте. 1:1 500 000. Владивосток, Хабаровск: ДВО РАН, 2005. 264 с.
7. Климентов П.П., Богданов Г.Я. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1977. 357 с.
8. Челнокова Б.И. Минеральные воды юга Дальнего Востока // Минеральные воды юга Дальнего Востока. Владивосток, 1999. С. 22–121.
9. Челнокова Б.И. Сравнительная характеристика качественного состава Синегорских и Мухенских вод // Первичная профилактика и медицинская реабилитация больных ишемической болезнью сердца углекислыми и мышьяковистыми водами (Южно-Сахалинск, июнь 1996 г.): Тез. докл. науч.-практ. конф. Владивосток, 1996. С. 56–57.
10. Чепкая Н.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В. Генезис холодных углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток России) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2003. С. 69–82.
11. Чепкая Н.А., Челноков Г.А., Зыкин Н.А., Горячев В.А. Изотопный состав вод и газа месторождения углекислых минеральных вод "Мухен" (Север Сихотэ-Алиня) // Гидрогеология, инженерная геология и гидрогеология: Сб. докл. материалы конф. / ТПУ. Томск, 2005. С. 321–327.
12. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Sugimori K. и др. Новые данные по газовому и химическому составу углекислых минеральных вод Приморья // Труды международного симпозиума "Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия". Томск, 2000. С. 280–284.
13. Чудаев О.В. Геохимия и условия формирования современных гидротерм зоны перехода от Азиатского континента к Тихому океану: дис... док-ра геол.-минер. наук. Владивосток, 2001. 256 с.
14. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
15. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Москва. Недра. 1998. 366 с.
16. Appelo C.A. & Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution. 1993. 536 p.
17. Ball J.W. & Nordstrom D.K. User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters // USGS Open-file Report. 1991. P. 91–183.
18. Blavoux B., Dazy J. Caracterisation d'une province a CO₂ dans le basin du sud-est de la France // Hydrogeologie 1990. V. 4. P. 241–252.
19. Chudaev O., Chudaeva V., Kharitonova N. et al. Composition and origin of CO₂-rich waters of the Russian Far East (Primorye) and NE China // Water-Rock Interaction. Bullen and Wang (eds.). 2007. V. I. P. 489–492.
20. Cornides I. Magmatic carbon dioxide at the crust surface in the Carpathian Basin // Geochem. J. 1993. N 27. P. 241–249.
21. Ciezkowski W., Groning M., Lesniak P. et al. Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, Poland, inferred from isotope, chemical and noble gas data // J. Hydrol. 1992. 140. P. 89–117.
22. Hiscock K. Hydrogeology principles and practice. Blackwell Publishing, 2005. 389 p.
23. Kharitonova N.A., Chelnokov, Karabtsov A.A., Kiselev V.I. Geochemistry of Na-HCO₃ groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of Sikhote-Alin mountain region (Far East, Russia) // Applied geochemistry. 2007. N 22. P. 1764–1776.
24. Krauskopf K.B. Introduction to geochemistry. McGrawHill, New York, 1979.
25. Parkhurst D.L. User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation // Water-Resources Investigation Report 95-4227. Lakewood, Colorado. 1995.
26. Smith J.V. Feldspar mineralogy, vol. 2. Chemical and textural properties. Berlin: Springer, 1974.
27. User's guide AQUACHEM – A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Waterloo, 2005. 70 p.
28. Wexsteen P., Jaffe F.C., Mazar E. Geochemistry of cold CO₂ rich spring of the Scoul-Tarasp region, Lower Engadine, Swiss Alps // J. Hydrology. 1988. V. 104. P. 77–92.

N.A. Kharitonova, G.A. Chelnokov, V.V. Kulakov, N.N. Zykin

Geochemistry of mineral waters and gasses of the Mukhen deposit (the Far East)

The paper cites new data on hydrochemistry of two types of cold high pCC>2 carbonaceous mineral waters from the Mukhen spar (Khabarovsky Territory). The first type of the groundwater belongs to Ca-Mg-HCO₃ type with a relatively low TDS (1.7 g/l) and contains high concentrations of Fe²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, and SiO₂. The second type is of HCO₃-Na composition with a high TDS of about 14 g/l, and is enriched in Li⁺, B, Sr²⁺, Br, and I. New data on oxygen (<5¹⁸O) and hydrogen (<5²H) isotopes in water, and <5¹³C (TIC) in the gas phase along with the detailed analysis of geology and hydrogeology of the study area allow us to solve the problem of the mineral water origin and evolution. Based on the obtained on tritium content (³H) in the surface and groundwaters, an estimation was made of mineral waters circulation. It was established that the formation of Na-HCO₃ waters was the result of interaction between meteoric waters and water-holding rocks with the active participation of CO₂ under conditions of slow water exchange, whereas the formation of the HCO₃-Ca-Mg water type suggested a rather more rapid water exchange.

Key words: hydrogeochemistry, mineral waters, carbon dioxide, isotopes, the Far East.