

## ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД СИХОТЭ-АЛИНЯ

*О.В. Чудаев<sup>1</sup>, В.А. Чудаева<sup>2</sup>, И.В. Брагин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

<sup>2</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 30 марта 2008 г.

В статье приведены новые геохимические данные по низкотемпературным азотным термам Сихотэ-Алиня. Изученные щелочные воды принадлежат к  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  типу со значительными вариациями микроэлементов внутри типа. Особенностью вод является увеличение температуры и общей минерализации с юга на север Сихотэ-Алиня. Воды инфильтрационные, что подтверждается данными по изотопии кислорода и водорода. Формирование химического состава вод обусловлено взаимодействием в системе вода-порода.

**Ключевые слова:** азотные термы, геохимия вод, происхождение азотных терм, Сихотэ-Алинь.

### ВВЕДЕНИЕ

Области распространения азотных термальных вод часто объединяются в специальные провинции подземных вод, образование которых связано с позднейшими тектоническими движениями земной коры. Такие области характеризуются, как правило, глубокими зонами дробления, способствующими проникновению инфильтрационных подземных вод в высокотемпературные горизонты земной коры. Примером может служить Восточное Забайкалье, Приморье, Приохотье, Камчатка. Последние три региона объединяются в Тихоокеанский пояс азотных термальных вод. Проблемами формирования азотных термальных вод в настоящее время мало занимаются, особенно это касается Дальнего Востока России. Существующий геохимический банк данных по азотным термам устарел, и он касался только основных ионов и некоторых специфических, имеющих лечебный эффект (В, Вг и др.). Первые опубликованные достоверные данные по микроэлементному составу для Приморских азотных терм приведены в работах [15, 16, 20], для Тумнинских и Анненских в работах [18, 19]. В то же время, разрозненные материалы, по отдельным объектам не позволяют выявить региональные геохимические закономерности формирования азотных терм. В статье приведены новые геохимические результаты исследований по азотным термам Приохотья (Анненская и Тумнинская группы) и Приморья (Чистоводненская группа и

группа источников Амгу), которые были получены в 2006–2007 гг. Эти данные позволили установить черты сходства и различия изученных объектов, определить источник водной компоненты, выявить физико-химические параметры взаимодействия в системе вода-порода.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методические приемы и подходы, особенно при изучении состава вод, являются основополагающей частью проведенных исследований. Поэтому выбору методов анализа вод уделялось особое внимание. Авторами статьи использовался как отечественный, так и зарубежный опыт. Пробы для анализа катионов и анионов фильтровались на месте отбора через мембранный фильтр размером 0.45 микрон. Подобная процедура в настоящее время является общепринятой и позволяет отделить растворенную часть от взвеси. Это особенно важно при анализе микроэлементов и редкоземельных элементов. Пробы воды для анализа катионов и кремния подкислялись сверхчистой  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH}=2$ , это стабилизирует раствор и предотвращает развитие органики. Для анализа анионов отфильтрованная проба помещалась в отдельный пластиковый контейнер без подкисления. Нефильтрованные пробы воды, для анализа в них изотопов кислорода и водорода, помещались в стеклянную посуду и закрывались плотной крышкой, чтобы избежать обмена с воздухом атмосферы. Важной частью полевых исследований были замеры *in situ* не-

стабильных параметров воды: pH, Eh, SEC (электропроводность), DO (растворенный кислород) и гидрокарбонат-иона. Для этой цели использовалась портативная полевая лаборатория, основу которой составляет микропроцессор, снабженный сменными pH, Eh, SEC, DO электродами.  $\text{HCO}_3^-$  определялся методом титрования на цифровой установке "Наш". Аналитические лабораторные работы включали комплекс современных методов. Основные ионы и микроэлементы определялись методами, основанными на индуктивно-связанной плазме (ICP-AES и ICP-MS). Использовались оборудование фирм: Thermo scientific iCAP 6000 и Agilent-7500с. Концентрация анионов замерялась на жидкостном ионном хроматографе LC-10Avr фирмы Shimadzu. Изотопы кислорода и водорода, определялись на масс-спектрометре Finnigan-MAT 252. Все указанные анализы производились в Дальневосточном геологическом институте (аналитический центр). Определение концентраций трития проводилось методом жидкостно-сцинтилляционного счета на низкофоновом альфа-бета-спектрометре Quantulus 1220 во ЦИИ ВСЕГЕИ. В работе использовались методы компьютерного моделирования и расчета реакций равновесия, с применением пакетов программ SOLMINEQ. По мнению авторов, предложенная схема работ позволяет получить, с одной стороны, достоверные данные по содержанию широкого спектра химических элементов в воде, с другой, дает возможность создать целостную картину функционирования азотных терм выбранных объектов.

#### ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ РАБОТ

Геолого-гидрогеологическая характеристика азотных терм Приохотья и Приморья приведена в работах [1–3, 5, 7, 8, 12, 15–20]. Термальные воды Сихотэ-Алиня принадлежат к провинции азотных термальных вод в зонах молодых тектонических движений, распространенных, как правило, в пределах гранитных массивов и/или их контактовых зонах. Тектонический фактор контролирует, прежде всего, расположение интрузий, циркуляция вод в которых осуществляется по нарушениям сколового и трещинного характера. Обводненными участками также оказываются контактовые зоны интрузий с вмещающими их породами. Как отмечалось выше, среди разнообразия азотных терм Дальнего Востока нами изучены термы Приморья (Чистоводное и Амгу) и Хабаровского края (Тумнинские и Анненские).

Геологическая ситуация 3-х изученных проявлений Сихотэ-Алиня достаточно близка – это контактные зоны между интрузиями гранитов и эффузивны-

ми породами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Самая северная группа изученных источников – Анненская – располагается в эффузивах и осадочных породах верхнего мела. Как правило, основными подводящими каналами являются трещины и зоны дробления.

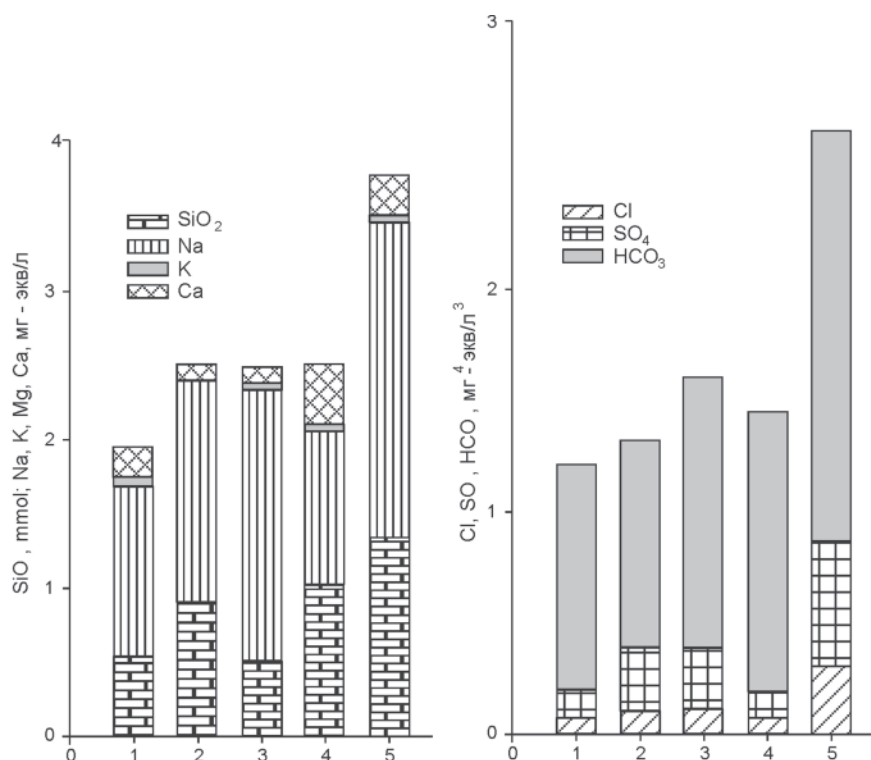
Температура вод на выходе постепенно увеличивается с юга Сихотэ-Алиня на север от 27°C до 50°C. Это свидетельствует о более глубокой циркуляции вод по направлению к северу. Нельзя исключать и влияние геотермического градиента, который может быть выше на севере, в силу проявления здесь более молодого плиоценового вулканизма.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Основные ионы.** Характерной особенностью изученных азотных термальных вод являются значения  $\text{pH} > 9$ . Среди основных катионов преобладает Na, а в составе анионов – гидрокарбонат-ион. Это типичные содовые воды с резким преобладанием гидрокарбонат – иона и натрия (рис. 1).

Содержания натрия и кальция связаны обратной зависимостью, причем увеличение температуры вод приводит к возрастанию натрия. Известно, что при повышении температуры (даже на несколько градусов) в системе алюмосиликаты-вода, натрий значительно обгоняет кальций по выщелачиванию его из Na-Ca-содержащих минералов. Согласно данным Б.Н. Рыженко и др. [13, 14], в системе гранит/вода в случае преобладания воды на начальных этапах образуются  $\text{HCO}_3^-$ -Na-воды. Концентрация натрия в изученных термах варьирует в пределах 60–19 мг/л и, как правило, в 2 и более раз ниже, чем в основных европейских источниках этого типа и несколько ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея [21, 25]. В то же время это на порядок значений выше, чем в окружающих пресных подземных водах неглубокой циркуляции этого же района. 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.

Содержания калия не испытывают заметных флуктуаций (1.2–0.33 мг/л) и практически не отличаются от вод неглубокой циркуляции. Его концентрация в несколько раз ниже, чем в Европейских источниках такого же типа, и в 5–10 раз ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея [21, 25]. Г. Мишар [21] на основе постоянства содержаний калия в термальных водах разной степени охлаждения заключил, что калий слабо вовлекается в реакции взаимодействия вода-порода. Отсутствие в нашем случае заметных различий с пресными водами неглубокой



**Рис. 1.** Соотношение основных ионов в термальных водах Сихотэ-Алиня.

1 – Чистоводное, 2 – Амгу, 3 – Сайон, 4 – Тумнинские, 5 – Анненские.

циркуляции позволяет говорить о малой активности калия в реакциях исходных термальных вод с вмещающими породами.

Концентрации кальция также достаточно устойчивы в термальных водах Сихотэ-Алиня и составляют 2.0–5.4 мг/л, что лежит внутри пределов колебаний кальция в термальных водах гранитных массивов Европы и соответствует аналогичным источникам в Республике Корея области Джингвон [21, 25]. Сколько-нибудь четкой зависимости содержания кальция от температуры или от HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> не встречено. Как уже отмечалось выше, проявляется обратная связь кальция с натрием.

Магний в щелочных термальных водах содержится в малых количествах. В водах Приморья и изученных источниках Хабаровского края концентрации Mg ниже 0.03 мг/л. В аналогичных термальных водах европейской территории и Ю.Кореи содержания магния также низкие. При этом в нашем случае концентрации магния в холодных водах того же массива заметно выше, чем в термальных водах.

Содержание кремния в термальных водах Приморья составляет 14.8–25.2 мг/л. Кремний мигрирует в растворе в виде полимерных соединений, соотношение которых может быть различным при различных рН среды. Разные авторы приводят результаты 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 результаты в аналогичные формы, получаем, что они соответ-

ствуют или несколько ниже данных для аналогичных типов вод Байкальской рифтовой зоны [11], термальных вод гранитных массивов Франции, Испании, Италии, Болгарии [21]. Кроме того, они находятся в пределах значений, найденных в водах Республики Корея [25]. Практически прямая зависимость содержания кремнекислоты и температуры получена В.А. Кирюхиным, А.А. Резниковым [8] для термальных вод Дальнего Востока, по нашим данным, имеет более сложный характер в силу того, что температурный интервал не слишком большой. Известно, что содержание кремнезема в термальных водах контролируется равновесием с кварцем или халцедоном.

Карбонаты присутствуют как HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ионы. Температурная эволюция рН щелочных вод сильно отличается от рассчитанной через коэффициенты активности углекислоты, поэтому невозможно рассчитать содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в подземных водах без точных моделей. Как отмечают С.Р. Крайнов и В.М. Швец [10] прямые определения карбонатов титрованием дают щелочность, которая определяется не столько карбонатными, сколько гидросиликатными ионами. Раздельное титрование для приморских термальных вод выявило, что содержание CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> составляет от 0 до 37 % растворенных карбонатов (от суммы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Непосредственные полевые замеры (последовательное титрование), выполненные Б. Юмом [25], для корейских термальных вод, показали, что CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> составляет до 10–45 % от

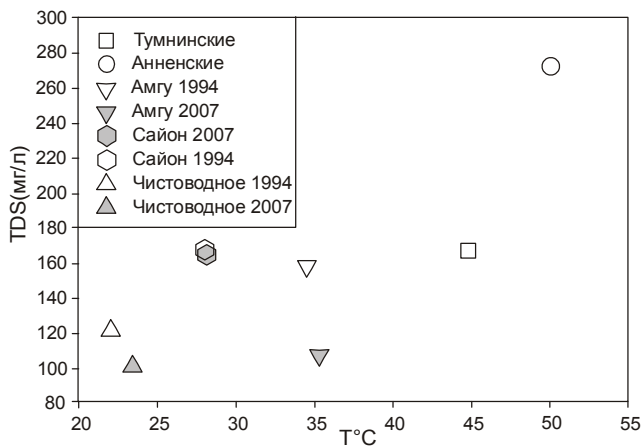
$\text{HCO}_3^-$ : В работе мы использовали лишь пересчитанные на  $\text{HCO}_3^-$  данные, которые свидетельствуют, что гидрокарбонат-ион является доминирующим в термальных водах, определяя вместе с натрием их содовый состав. Содержание гидрокарбонат-иона в них в 3 раза выше, чем в окружающих холодных водах.

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 [11] 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. Отложения морских солей отсутствуют. Маловероятны и глубинные эманации. Термальные воды довольно однообразны в Cl-концентрациях, они очень низкие и соответствуют уровням в поверхностных водах: 1.4–4 мг/л, с максимальным содержанием в северной группе (ист. Анненские, 4 мг/л), минимальные в Тумнинских – 1.4 мг/л. Содержания хлора в изученных термальных водах, на порядок значений ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея.

Сульфат-ион ведет себя как мобильный комплекс. Насыщение сульфатом кальция (гипсом или ангидритом) не достигается в щелочной воде. Самые низкие содержания отмечены для источников Чистоводненской группы (2.4 мг/л), самые высокие для Анненских вод – 25.4 мг/л. Рассматривая источник сульфатов в азотных термальных водах, некоторые исследователи полагают, что они образуются за счет окисления сульфидов водовмещающих толщ, как, например, это показано для Байкальской рифтовой зоны [6].

Заканчивая описание азотных терм по основным ионам, отметим, что основной вклад в общую минерализацию вод (TDS) вносит натрий и отчасти кремний, содержание которых зависит от температуры вод, а поскольку температура увеличивается с юга на север Сихотэ-Алиня, следовательно, общая минерализация растет прямо пропорционально (рис. 2).

**Микроэлементы.** В соответствии с принятой геохимической классификацией элементов среди



**Рис. 2.** Зависимость общей минерализации от температуры вод. Цифры после названия источников указывают на год опробования. Данные 1994 г. взяты из работы [15].

микроэлементов целесообразно рассмотреть три основные группы: сидерофильные, халькофильные и литофильные. Редкоземельные элементы (РЗЭ) мы описываем отдельно в силу особенностей их геохимических свойств, хотя они относятся к литофильным элементам. Из полученных нами данных по микроэлементному составу (>50 элементов) мы рассмотрим только те, которые подчеркивают геохимические особенности каждой из выбранных групп вод.

**Сидерофильная группа.** Среди сидерофильных элементов наибольший интерес представляют для нас железо, марганец, молибден, кобальт, никель. Содержания железа в термальных водах крайне низки и располагаются в интервале 0.013–0.005 мг/л, его концентрация несколько возрастает только в окружающих холодных грунтовых водах, достигая 0.04 мг/л. При имеющихся параметрах Eh и pH основной формой нахождения железа в водном растворе является труднорастворимая форма  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Хотя марганец и не относится к этой группе, в силу тесной геохимической связи его с железом он рассматривается вместе в этой группе. Концентрации марганца в термальных водах, так же как и железа, крайне низки, в основном меньше 0.1 мкг/л. Причем наблюдается тенденция возрастания марганца с юга на север Сихотэ-Алиня от 0.06 мкг/л до 0.28 мкг/л соответственно. Содержания молибдена найдены высокими во всех пробах термальных вод, причем более высокие в группе источников Амгу – 27.6 мкг/л, минимальные значения обнаружены в Анненских источниках – 9.7 мкг/л. Известно, что в щелочной среде содержания молибдена значительно выше, чем в кислой. В речной воде близлежащих источников Амгу содержания



молибдена понижаются и не превышают 0.37 мкг/л. Кобальт варьирует в пределах 0.005–0.009 мкг/л. Максимальная концентрация его встречена в Анненских источниках, минимальная – в Чистоводненских. В окружающих источники пресных речных водах содержания кобальта на порядок выше. Для никеля наблюдается тенденция увеличения его концентрации с юга на север Сихотэ-Алиня от 0.033 мкг/л (Чистоводное) до 0.43 мкг/л (Анненские). Окружающие пресные речные воды по содержанию никеля варьируют в пределах 0.1–0.2 мкг/л.

*Халькофильная группа.* Среди халькофильных элементов остановимся на описании меди, мышьяка и цинка. Содержание меди в изученных термальных водах достаточно низкое, не превышает 1.74 мкг/л (Анненские). Наиболее низкие концентрации характерны для Чистоводненской группы (0.44 мкг/л). Наблюдается постепенное увеличение концентрации растворенной меди с юга на север Сихотэ-Алиня. Минимальное содержание мышьяка отмечено для Чистоводненских источников (3.78 мкг/л), а максимальное для Анненских (19.02 мкг/л). Для Чистоводненской группы вод уровень его концентраций сопоставим с грунтовой пресной водой. В Амгу содержание мышьяка равно 6.5 мкг/л. Для мышьяка также наблюдается тенденция увеличения его концентраций с юга на север Сихотэ-Алиня.

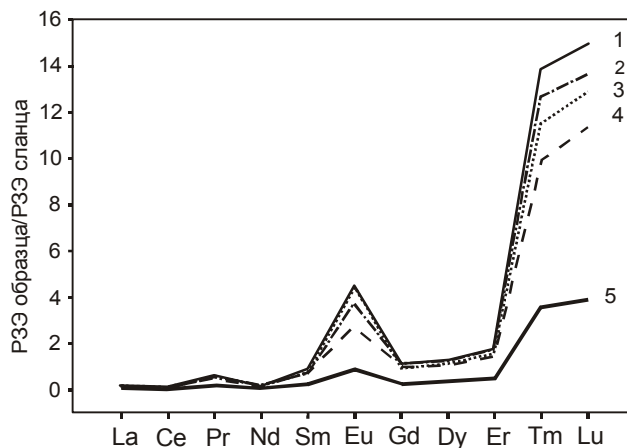
*Литофильная группа.* Среди литофильных элементов рассмотрим поведение Al, F, Li, Rb, Sr, Ga, Ge и В. Концентрации алюминия в изученных водах варьируют в пределах 3.6 мкг/л–19.5 мкг/л. Максимальные содержания отмечены для Анненских источников – 19.5 мкг/л, минимальные для Чистоводненских – 3.6 мкг/л. Указанные значения незначительно выше по отношению к пресным водам. Отмечается возрастание содержания растворенного алюминия с юга на север Сихотэ-Алиня. Содержание фтора в изученных термальных водах находится в интервале 0.8 мг/л–3.9 мг/л, причем самые низкие содержания характерны для Тумнинских источников (0.8 мг/л) и Амгу (0.9 мг/л), а самые высокие в Чистоводненской группе (3.9 мг/л). В Анненских источниках концентрация фтора достигает 2.7 мг/л. В целом, это выше содержания F в холодных водах (0.1–0.4 мг/л). Содержания F в изученных термальных водах находятся в пределах значений, приводимых Б. Юмом [25] и Г. Мишаром [21] для термальных вод Кореи и Европы. По данным С.Р. Крайнова [9], на территории бывшего СССР наиболее обогащенные фтором являются азотные щелочные маломинерализованные термы. Содержания фтора в них могут достигать 27 мг/л. При этом приводимые автором

[9] данные по Приморью (Чистоводненская группа) – 15 мг/л заметно выше наших данных. Учитывая, что мониторинг по Приморским термам проводится нами на протяжении 10 лет и получаемые результаты по фтору различными аналитическими методами близки, приведенные авторами данной статьи концентрации являются более правдоподобными. Содержания лития изменяются в пределах 10.2 мкг/л – 88.6 мкг/л. Максимальное значение отмечается для источника Сайон (группа Амгу), а минимальное для другого источника этой группы. В Анненских источниках концентрация лития близка 55 мкг/л, а в Чистоводненских – 40 мкг/л. В целом, содержания лития в термальных водах заметно выше (почти на порядок), чем в пресных холодных подземных водах. Содержания рубидия в термальных водах невысоки – первые микрограммы на литр, однако они выше, чем в пресных подземных и речных водах изученных территорий. Максимальное значение рубидия отмечается в Анненских источниках (8.9 мкг/л), минимальное в Чистоводненских (0.27 мкг/л). Наблюдается тенденция возрастания рубидия с юга Сихотэ-Алиня на север. Концентрация стронция в термальных водах близка грунтовым пресным водам, достигая максимального содержания (90.15 мкг/л) в Анненских термальных водах и минимального (17.14) мкг/л в Тумнинских. Среди возможных форм миграции стронция преобладает его ионная форма. Пониженные концентрации Li, Rb, Sr в изученных термальных водах относительно некоторых европейских термальных вод мы можем связывать, во-первых, с более низкими температурами вод Сихотэ-Алиня и, во-вторых, с некоторыми отличиями в составе водовмещающих пород. Отечественные исследователи указывают также 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 [11]. Содержания галлия и германия в термальных водах в несколько раз превышают их концентрации в грунтовых водах. Наибольшее содержание галлия встречено в Анненских источниках – 5 мкг/л, наименьшее в Чистоводненских источниках – 1.4 мкг/л. Отмечается отчетливая тенденция возрастания галлия с юга на север Сихотэ-Алиня. Содержания германия также являются достаточно высокими по сравнению с пресными водами. Минимальные значения характерны для Чистоводненских источников (0.4 мкг/л), а максимальные для Анненских источников – 3.6 мкг/л. Фиксируется отчетливая тенденция возрастания концентрации германия с юга на север Сихотэ-Алиня (почти на порядок величин). В пресных водах

изученных территорий германия –  $<0.01$  мкг/л. В то же время С.Р. Крайновым [9] приводятся данные по содержанию Ge в термальных водах Приморья (до 10 мкг/л), что не подтверждается нашими данными. Для бора наблюдается отчетливая тенденция его возрастания с юга на север Сихотэ-Алиня. Так, в Чистоводненских источниках его концентрация не превышает 6.2 мкг/л, достигая максимального содержания 21 мкг/л в Анненских водах. Окружающие пресные воды характеризуются концентрациями бора порядка 1.4 мкг/л. Из актиноидов удалось обнаружить только уран, причем максимальная его концентрация отмечается в Чистоводненских источниках (2.94 мкг/л), минимальная 0.04 мкг/л в Амгу. Для Тумнинских и Анненских вод содержания близки – 1.29 мкг/л и 1.1 мкг/л соответственно. В целом, распределение урана в термальных водах напоминает распределение фтора. Результаты Б.Юма [25] показывают, что содержания U в термальных водах в биотитовых гранитах Почьена (Ю.Корея) весьма высокие (0.02–0.09 мкг/л).

Постепенное увеличение ряда микроэлементов с юга на север Сихотэ-Алиня связывается нами, в первую очередь, с увеличением общей минерализации вод в этом направлении, когда на фоне повышения концентраций натрия и кремния, вносящих основной вклад в общую минерализацию, происходит пропорциональное увеличение и некоторых микроэлементов. Роль состава вмещающих пород отступает на второй план.

*Редкоземельные элементы (РЗЭ).* Щелочные воды обычно содержат низкие концентрации РЗЭ, часто на пределе чувствительности ICP-MS. Используемый нами ICP-MS фирмы Agilent 7500s с небулайзером позволил прямым методом определить концентрации РЗЭ в изученных термальных водах. На рисунке 3 показаны профили РЗЭ, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу. Уровень концентраций РЗЭ в термальных водах близок атмосферным осадкам [16]. В речных водах концентрация элементов редкоземельной группы выше, чем в термальных щелочных водах, что вполне объяснимо, так как речные воды имеют более низкий pH и, кроме того, процессы десорбции (перехода в раствор из взвеси) для речных вод играют существенную роль [24]. Общим для всех вод является некоторое обогащение тяжелыми РЗЭ и Eu – аномалия. Природа Eu аномалии в термальных водах 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 [23]. Согласно данным [22], в  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  термальных водах



**Рис. 3.** Распределение редкоземельных элементов в изученных водах. Содержания РЗЭ нормированы к североамериканскому сланцу.

Источники: 1 – Анненские, 2 – Тумнинские, 3 – Амгу, 4 – Чистоводное, 5 – Чистоводное (верхний источник, разбавленный).

Чешской республики, Германии, Турции в той или иной степени фиксировалась Eu аномалия. Наряду с плагиоклазом в водовмещающих гранитах Чистоводненских вод содержится апатита до 7.2 мг, монацита – 10 мг, сфена – 19 мг в пробе гранита весом 5 кг. Указанные минералы являются основными носителями РЗЭ. В то же время, поступление в воду РЗЭ за счет растворения этих минералов ограничено, в силу их низкой растворимости при данных физико-химических условиях и относительно высокой скорости водообмена. Наблюдения в шлифах показывают, что плагиоклазы водовмещающих пород претерпели существенное вторичное изменение, выраженное в формировании серицита, вторичного альбита, цеолитов.

*Газовый состав.* Заметного поступления летучих компонентов по разломам с глубоких очагов в областях разгрузки термальных вод не отмечается. Отсутствие влияния ювенильных газов подтверждается, например, и низкими отношениями изотопов гелия  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $0.1\text{--}0.24$ ) $\cdot 10^{-6}$  для термальных вод месторождения Чистоводное [4]. Данные В.А.Кирюхина, А.А.Резникова [8] 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  $\text{H}_2\text{S}$ , хотя совместное нахождение  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  кажется маловероятным. По-видимому, газовая составляющая имеет прежде всего атмосферное происхождение, трансформированное в процессе глубокой циркуляции. Как несложно подсчитать на основании данных,

приведенных в работе В.А. Кирюхина и А.А. Резника [8], отношение  $Ar/100/N_2$  в спонтанно выделяющемся газе в Приморских термальных водах 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, возможно, связано с добавлением растворенного газа, где отношение  $Ar/N_2$  выше за счет большей растворимости аргона в сравнении с  $N_2$ .

#### УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВОД

Данные, полученные нами по изотопным отношениям кислорода и водорода, свидетельствуют о метеорном происхождении водной компоненты данных терм, причем выявлена четкая широтная корреляция по изотопам кислорода и водорода (рис. 4).

Так, для южных Чистоводненских источников  $\delta^{18}O$  равно (-10.8) промилей,  $\delta^2H = (-70)$  промилей. При движении на север происходит «облегчение» кислорода и водорода. Для северной Анненской группы  $\delta^{18}O = (-18.8)$  промили, а  $\delta D = (-136.1)$  промили. Полученные данные подтверждают точку зрения о значительном участии метеорных вод в формировании гидротермальных систем, формирующихся в различных геолого-тектонических обстановках, включая зоны современного вулканизма [16].

Отношения изотопов стронция  $^{87}Sr/^{86}Sr$  свидетельствуют, что в Чистоводненской группе термальных вод они близки 0.70638, а для пресных подземных вод этого района указанное отношение равно 0.71027. Для термальных источников группы Амгу (включая Сайон) отношения изотопов стронция колеблются в пределах 0.70458–0.70483. Налицо различие в отношениях между северной и южной группой термальных вод Приморья, обусловленные на наш взгляд различием в скорости водообмена и составом водовмещающих пород. Так, наши данные по изучению трития во всех изученных азотных термах показали, что активность трития меньше величины МДС, то есть меньше, чем 0.97 Бк/л. Это может свидетельствовать, что возраст вод моложе 50 лет. Учитывая различия в общей минерализации вод, возрастание ее на север Сихотэ-Алиня, а также данные бурения, скорость водообмена в изученных термах Приморского края выше чем Хабаровского.

Наши данные показывают, что атмосферные осадки Дальнего Востока имеют в своем составе натрий как преобладающий катион, тогда как грунтовые воды характеризуются смешанным катион-

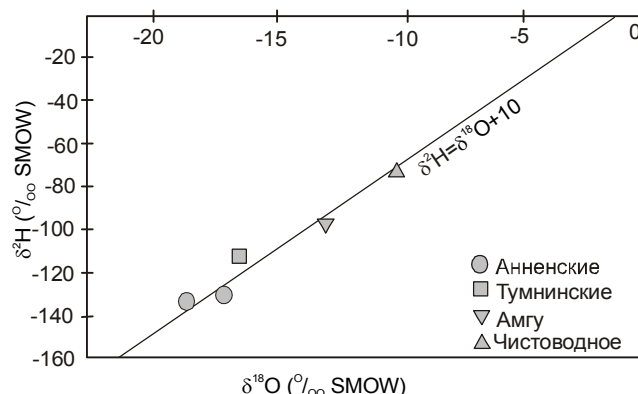


Рис. 4. Соотношение изотопов кислорода и водорода в изученных термальных водах.

ным составом [16]. Можно предположить, что  $HCO_3$ -Cl-Na дождевая вода, попадая в зону формирования грунтовых вод, накапливает преимущественно кальций и гидрокарбонат-ион за счет разложения почвенной органики, что приводит к образованию  $HCO_3$ -Ca-Na-Mg грунтовых вод. При дальнейшем погружении и нагревании вод происходит преимущественное накопление натрия за счет разложения в первую очередь плагиоклазов. В результате образуются  $HCO_3$ -Na воды. Результаты Б.Н. Рыженко и др. [13] по моделированию в системе гранит/вода показывают, что на начальном этапе взаимодействия, при отношении вода/порода  $\gg 1$  происходит формирование слабоминерализованных  $HCO_3$ -Na вод. Следует отметить, что в системе вода/гранит, согласно расчетам Б.Н. Рыженко жидкая фаза при температуре  $>25^\circ C$  и давлении до 5 кбар имеет щелочную реакцию.

Термодинамические расчеты показали, что изученные термальные воды пересыщены по отношению к глинистым минералам (сметкиту, иллиту, каолиниту), группе низкотемпературных цеолитов (гейландиту, клиноптилолиту, мордениту) и альбиту. Расчет форм нахождения основных ионов в растворе показал, что до 85 % они находятся в ионной форме и до 15 % в комплексах с гидрокарбонат-ионом, причем доля последнего увеличивается с юга на север. Для Амгинской и Анненской групп отмечается незначительная доля форм с сульфат-ионом. Расчет базовой температуры по кварцу позволил установить, что для Чистоводненской группы она близка  $80^\circ C$ , Амгинской –  $95^\circ C$ , Тумнинской –  $110^\circ C$  и Анненской –  $111^\circ C$ , т.е. равновесная с кварцем температура возрастает с юга Сихотэ-Алиня на север. Это свидетельствует, на наш взгляд, о более высоком значении термоградиента по на-



правлению на север, с одной стороны, и возрастающей глубиной циркуляции вод в этом же направлении. Хотя, надо иметь в виду, что изученные термы, судя по химическому составу, относятся к гидротермальным системам с достаточно высокой скоростью водообмена о чем свидетельствует общая минерализация и данные по возрасту вод.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Содержание и поведение химических элементов в изученных водах контролируется скоростью водообмена и формированием вторичных равновесных минералов.

2. Впервые полученные данные по РЗЭ показали их низкую концентрацию, близкую к атмосферным осадкам. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует, что основным источником их поступления в воды служили плагиоклазы. Судя по низкой минерализации вод и характеру распределения РЗЭ, циркуляция вод в толще пород происходит достаточно быстро. Это подтверждают данные по общей минерализации и содержанию трития в водах.

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

4. Подтверждается ранее высказанное утверждение о повышении температуры вод от Чистоводненских (на юге Сихотэ-Алиня) к Амгинским, Тумнинским и Анненским (на севере), что на наш взгляд, свидетельствует об увеличении глубины циркуляции вод на север и повышении термоградиента, вследствие, проявления в северной части молодого плиоценового вулканизма.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект 07-05-00282) и научной школы НШ 3561.2008.5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеева А.Б. Основные типы минеральных вод юга Дальнего Востока (Приморский, Хабаровский края) и их ресурсы // Вопросы изучения лечебных минеральных вод, грязей и климата. Т. 31. М., 1976. С. 19–30. (Тр. ЦНИИ курортологии и физиотерапии).
2. Богатков Н.М. Минеральные источники Приамурья // Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока. Иркутск, 1962. С. 48–52.
3. Богатков Н.М., Кулаков В.В. Анненские термы // Сов. геология. 1966. № 5. С. 153–155.
4. Боголюбов А.Н. Корпьяков О.П., Бенкевич Л.Г., Юденич В.С. Изотопы гелия в подземных водах Приморья // Геохимия. 1984. №8. С. 1241–1244.
5. Гидрогеология СССР. Т. 25: Приморский край. М., 1969. 520 с.
6. Замана Л.В. О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геохимия. 2000. №3. С. 361–363.
7. Каргина А.П., Рудич В.В. Минеральные воды Дальнего Востока: Препр. Владивосток. 1994. 37 с.
8. Кирюхин В.А., Резников А.А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга Дальнего Востока // Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока. Иркутск, 1962. С. 71–83.
9. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
10. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992. 237 с.
11. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 166 с.
12. Лучанинова В.П., Каргина А.П., Рудич В.В. Минеральные воды Приморского края и их использование // Вестник ДВО РАН. 1992. № 3–4. С. 125–129.
13. Рыженко Б.Н., Барсуков Вик., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, рН, Eh) системы порода/вода. I Система гранитоиды/вода // Геохимия. 1996. №5. С. 436–454.
14. Рыженко Б.Н. Крайнов С.Р. О влиянии соотношения реагирующих масс породы на формирование химического состава природных водных растворов в системах, открытых по  $\text{CO}_2$  // Геохимия. 2000. № 8. С. 803–815.
15. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс М., Шанд П. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука. 1999. 160 с.
16. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 211 с.
17. Юшакин Е.П. Отчет об обследовании минеральных источников Приморского края // Рукопись Приморского геологического управления. Владивосток, 1968. 298 с.
18. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Chudaeva V.A. Low-temperature geothermal waters of continental margin of Far East of Russia. Proceedings of International symposium "Water-Rock Interaction". Balkema. 2007. V. 1. P. 481–484.
19. Boldovski N.V., Kulakov V.V. Continental hydrothermal systems in the South of the Far East // Tectonics, Magmatism and Metallogeny. Proceedings of the Interim IAGOD conference. Vladivostok/Russia: 1-20 September. 2004. P. 623–625.
20. Chudaeva V.A. Lutsenko T., Chudaev O.V., Chelnokov A.N., Edmunds M., Schand P. Thermal waters of the Primorye region. Eastern Russia. Proceedings of International symposium "Water-Rock Interaction" / Ed. Kharaka Y., Chudaev O. Balkema 1995. P. 481–484.
21. Michard G. Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas // Chem. Geol. 1990. V. 89. P. 117–134.



22. Moller P. Dulski P., Gerstenberger. Morteani G., Fuganti A. Rare earth elements, yttrium and H,O,C,Sr,Nd and Pb isotope studies in mineral water and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic // Applied Geochemistry. 1999. V. 13. P. 975–994.
23. Rollinson H. Using Geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman // Singapore Publishers. 1993. 351 p.
24. Sholkovitz E. The Aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic geochemistry. 1995. V. 1. P. 1–34.
25. Yum B.W. Movement and hydrogeochemistry of thermal waters in granite at Gosung, Republic of Korea // Proceedings of the 8th International Symposium on Water-Rock Interaction / Eds. Y. Kharaka, O. Chudaev. Rotterdam. A.A. Balkema. 1995. P. 401–404.

***O.V. Chudaev, V.A. Chudaeva, I.V. Bragin***

### **Geochemistry of thermal waters of the Sikhote-Alin**

The results of geochemical studies of low-temperature thermal waters of the Sikhote-Alin are reported. The study waters belong to the alkaline  $\text{HCO}_3$  – Na hydrogeochemical type, however, with substantial microelement variations within the type. An increase in the temperature and TDS of the study waters from south to north of the Sikhote-Alin is an essential feature. The low-temperature waters have a meteoric origin, and their chemical composition is attributed to water-rock interaction.

***Key words:* nitric therms, water geochemistry, origin of nitric therms, Sikhote-Alin.**