

## ГЕОХИМИЯ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД И ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛАСТОЧКА

Г.А. Челноков\*, Н.А. Чепкая\*, А.А. Карабцов\*, В.И. Киселев\*, Н.А. Зыкин\*\*,  
В.А. Горячев\*\*\*

\*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

\*\*ООО “ВНИИГАЗ”, г. Москва

\*\*\*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток

Приведены оригинальные данные по геохимии подземных вод и водовмещающих пород месторождения углекислых минеральных вод “Ласточка”, которые в совокупности с новыми изотопными данными ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ ) позволили решить проблему происхождения и эволюции подземных вод и газов месторождения. На месторождении изучены пресные (минерализация – 0,1–0,5 г/л) и углекислые минеральные (минерализация – 3,7–4,7 г/л) подземные воды. Впервые получены данные о содержании  $^3\text{H}$ , позволившие оценить скорость водообмена в системе вода–порода–газ на этом месторождении.

**Ключевые слова:** гидрогеохимия, минеральные воды, гидрогеология, углекислый газ, Приморье.

### ВВЕДЕНИЕ

На территории Российского Дальнего Востока, в Приморском крае, существует уникальное месторождение углекислых гидрокарбонатных натриевых минеральных вод “Ласточка”, известное уже более века. Месторождение располагается на севере Приморья, в Пожарском районе, в юго-западной части обширной Бикино-Уссурийской низменности, ограниченной рядом параллельных хребтов (рис. 1). Минеральные воды имеют минерализацию 3,7–4,7 г/л, рН 6,7 и широко используются при болезнях сердечно-сосудистой и нервной систем, болезнях органов пищеварения, нарушения обмена веществ и болезни эндокринной системы, а также болезни органов дыхания нетуберкулезного характера [4]. Область распространения углекислых минеральных вод органически вписывается в общую картину формирования подземных вод района. Минеральные и пресные воды, несмотря на разный химический и газовый состав, образуют единый поток подземных вод с одним источником формирования, едиными направлением и расходом. Минерализация пресных подземных вод составляет 0,1–0,5 г/л.

Несмотря на давнюю историю существования и многолетние исследования [2–4, 6] происхождение углекислых минеральных вод и роль углекислого

газа в процессе взаимодействия вода–порода–газ до конца не определены.

Целью работы являлось комплексное изучение подземных вод, водовмещающих пород и газовой составляющей месторождения Ласточка для установления генезиса и эволюции подземных минеральных вод. Авторами впервые проведено детальное исследование керна водовмещающих пород, а также исследован изотопный состав газовой ( $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ ) и водной ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , тритий) фазы месторождения, что позволило оценить роль водовмещающих пород в формировании уникального химического состава подземных вод.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Месторождение Ласточка расположено в борту наложенной кайнозойской Бикинской депрессии, ограниченной разломами фундамента. Многие из них достигали больших глубин и служили подводящими каналами для магм основного и среднего состава. С ними связана интенсивная вулканическая деятельность в мелу и неогене. Наиболее крупные разломы проходят через весь район и прослеживаются за его пределами. Зоны разломов имеют сложную конфигурацию в плане. Ширина зон дробления, сопровождающих разломы, не превышает 50 м. Основные разломы, обусловившие образование морфоструктур, –

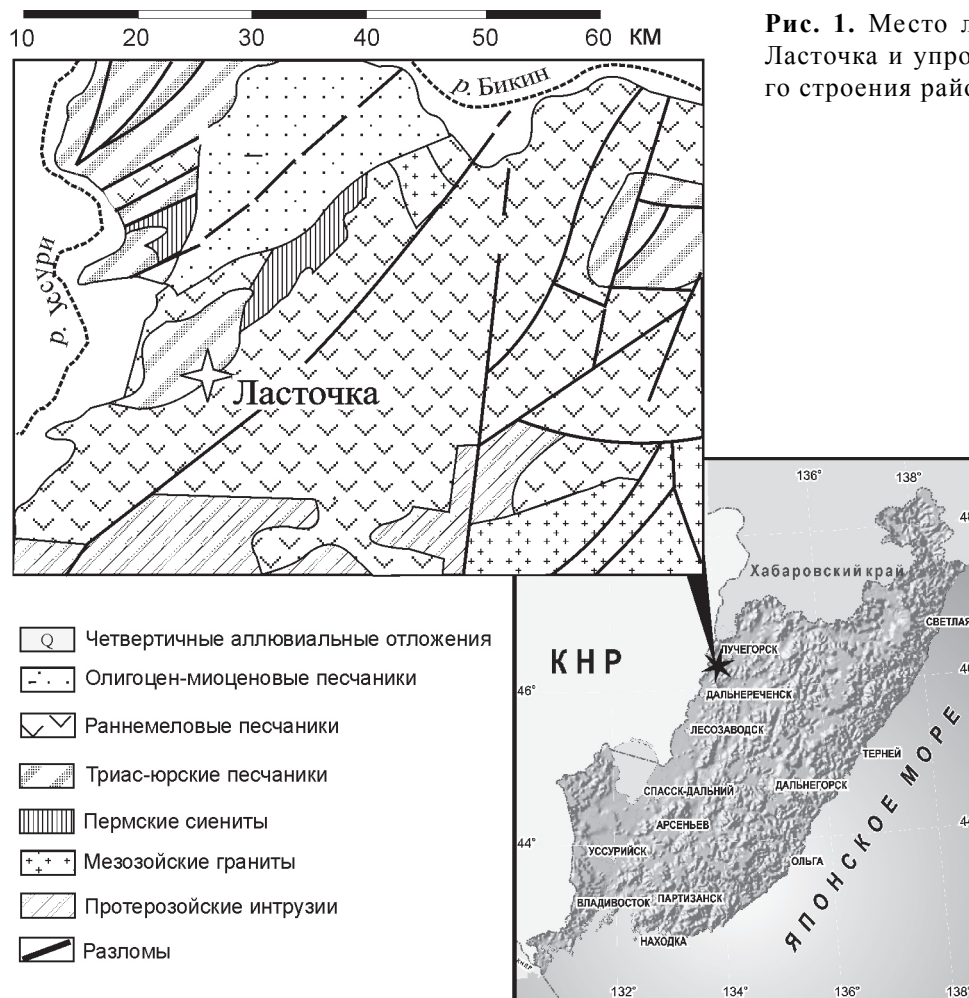


Рис. 1. Место локализации месторождения Ласточка и упрощенная схема геологического строения района.

Пожарский, Бурлитовский, Алчанский, Игнатьевский, Емельяновский, Лучегорский, Федоровский и Буйневичевский. В районе Буйневичевского разлома находится антиклиналь Ласточка, являющаяся типичной надразломной складкой, ширина которой составляет не более 1,5 км. Осадочные поздне триасовые и среднеюрские породы смяты в складку с падением на крыльях до 70–80°. В ядре антиклинали в зоне разлома вскрыты верхнетриасовые туфопесчаники и туфоалевролиты, а на северо-западном крыле – среднеюрская песчаниковая толща. Антиклиналь образована перемещением блоков пород относительно друг друга по Буйневичевскому разлому.

Наиболее древние на месторождении – юрские молассоподобные отложения, представленные песчаниками, алевролитами и глинистыми сланцами низкой степени метаморфизма [3]. Падение слоев на месторождении 45–50°. Консолидированные породы перекрыты четвертичными глинами, мощность которых иногда превышает 10 м.

**ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

По гидрогеологическому районированию, месторождение Ласточка расположено в зоне сочленения Сихотэ-Алинского сложного бассейна блоковых напорных и безнапорных вод (Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива) и Нижнеамурского бассейна пластовых вод (Приморского артезианского бассейна), в фундаменте восточного борта Северо-Приморского бассейна напорных пластовых вод II порядка [2]. Подземные воды циркулируют в верхней трещиноватой зоне и зонах тектонического дробления (рис. 2). Воды повсеместно напорные, величина напора достигает 30–40 м, часто скважины изливаются (статический уровень до +3,0 м над поверхностью земли). Пьезометрическая поверхность наклонена к пониженным участкам рельефа и линейным зонам тектонического дробления. Региональный сток направлен на юго-запад – в долину р. Усури. Дебит скважин достигает 3–5 л/с.

Минеральные воды приурочены к верхней трещиноватой зоне и зоне пересечения двух разнона-

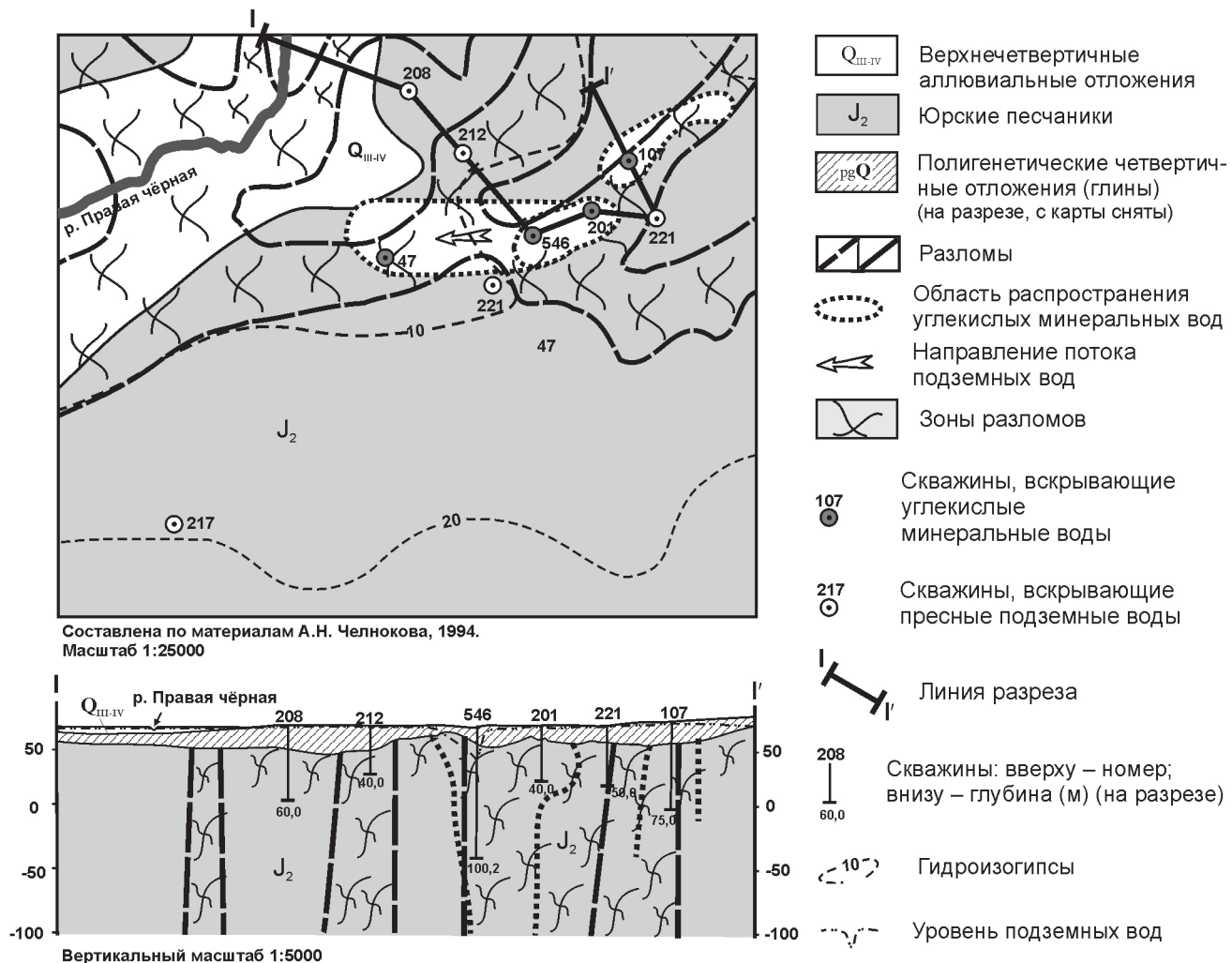


Рис. 2. Гидрогеологическая карта и разрез месторождения углекислых минеральных вод Ласточка.

правленных систем нарушений в юрских песчаниках и распространены локально. Выход вод в приповерхностную зону сопровождается образованием купола минеральных вод на пресных. Максимальная, установленная в 1958 году, площадь распространения минеральных вод имеет размер 200×800 м и форму овала, вытянутого с северо-востока на юго-запад [4]. Водоносная зона, содержащая пресные и минеральные воды, перекрыта четвертичными полигенетическими слабопроницаемыми глинами, играющими роль защитного экрана от проникновения поверхностного загрязнения и предотвращающими дегазацию месторождения.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ Анализ образцов воды и газа

Образцы подземных и поверхностных вод отбирались и анализировались в течение трех лет. При проведении полевых исследований и отборе

проб нестабильные параметры измерялись на месте отбора воды. Проводился сокращенный полевой анализ, включающий определения pH, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, окисляемости, сухого остатка и физических свойств (температуры, цвета и запаха). Пробы для анализа на катионы фильтровались через целлюлозный фильтр (0,45 μm) на месте отбора для удаления взвеси и были подкислены азотной кислотой до pH 2. Пробы для анализа на анионы после фильтрования без подкисления отбирались в полиэтиленовые бутылки. Пробы для анализа на стабильные изотопы (δ<sup>18</sup>O, δ<sup>2</sup>H) не фильтровались и отбирались в стеклянную посуду. Пробы спонтанно выделяющегося газа отбирались в стеклянные пробирки, либо стеклянные контейнеры методом замещения. Состав газа определялся методом газовой хроматографии, а изотопный состав (δ<sup>13</sup>C) – на масс-спектрометре в ООО «ВНИИГАЗ».

Для определения скорости циркуляции (времени водообмена) подземных вод пробы воды были проанализированы на содержание в них трития ( $H^3$ ). Пробы отбирались в пластиковые бутылки без подкисления и фильтрации. Измерения трития выполнены в ТОИ ДВО РАН газовым пропорциональным счетчиком с рабочим объемом 4 л без обогащения. Подробно методики подготовки счетного газа и измерения представлены в работе В.А. Горячева [1]. Также в работе использованы данные В.А. Чудаевой с соавторами [6] по  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$ ,  $^{13}C$  на некоторых месторождениях углекислых минеральных вод.

#### Анализ водовмещающих пород

В 2002 г. на месторождении Ласточка при бурении скважины глубиной 100 м был проведен поинтервальный отбор проб через 5 м. Были выполнены: классический химический, спектральный, рентгенофазовый (Дрон III) и электронный микрозондовый химический анализы (Jeol, JXA-8100). Основные катионы и микроэлементы также проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-AES, Plasmaquant-110). Для определения минерального состава и структуры пород применялась световая микроскопия (Amplival).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### Гидрогеохимия и состав газа

Гидрогеохимическая обстановка месторождения Ласточка весьма сложная. Минеральные воды в его центре имеют минерализацию 2–4 г/л, к периферии она уменьшается до 1 г/л. За пределами месторождения распространены пресные подземные воды с минерализацией 0,1–0,5 г/л. В течение последних

трех лет авторами проводился гидрохимический анализ минеральных и пресных подземных вод месторождения. Кроме того, анализировались опубликованные данные по составу минеральных вод [6], пресных вод и вод р. Правая Чёрная [4]. В табл. 1 приведены средние данные по химическому составу минеральных, пресных и поверхностных вод. Углекислые минеральные воды месторождения принадлежат к Na- $HCO_3$  типу, pH = 6,74. Эти воды характеризуются высоким содержанием растворенного железа и обогащены такими элементами, как Li, Sr, Ba и Rb. Пресные подземные воды имеют смешанный катионный состав и принадлежат к Na-Ca-Mg- $HCO_3$  типу, pH = 7–7,2. В водах повышено содержание кремнезема, однако, в целом, содержания микрокомпонентов незначительны. Поверхностные воды (р. Правая Чёрная) принадлежат к Na-Ca-Mg- $HCO_3$  типу, pH = 6,7, а минерализация составляет 0,14 г/л.

Минерализация исследуемых вод возрастает по направлению от речных вод к пресным подземным водам и далее к углекислым минеральным водам. Повышение минерализации вызвано поступлением в воды двух компонентов: натрия и гидрокарбоната-иона, причем концентрация натрия в углекислых минеральных водах напрямую зависит от количества в ней гидрокарбоната-иона (рис. 3). Рассчитанный коэффициент корреляции (r) для углекислых минеральных вод составляет 0,98.

Изотопные данные  $\delta^{18}O$  и  $\delta^2H$  минеральных вод месторождения Ласточка очень хорошо согласуются с данными изотопных исследований других месторождений Приморья [5, 6] и показывают, что исследованные минеральные воды – инфильтрационные,

Таблица 1. Гидрогеохимические данные исследуемых вод месторождения Ласточка.

Точка отбора пробы	Тип воды	pH	Минерализация, мг/л	Na	K	Ca	Mg	Fe	NH <sub>4</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F
				мг/л										
Скв.208	Пресная	7.5	313	26.2	2.0	34.02	17.02	0.1	-	5.7	4.0	158.6	61.5	0.12
Скв.212	Пресная	7.4	380	20.7	1.9	50.1	18.24	0.1	-	8.5	4.0	244	26.9	0.2
Скв.217	Пресная	7.5	420	38.6	3.0	42.08	17.10	0.1	-	7.1	16.0	268.4	24.6	0.1
Скв.221	Пресная	7.3	400	33.1	2.9	34.07	14.59	0.1	-	4.3	2.0	246	53.86	0.6
Скв.201	Минерал.	6.3	1460	90.2	4.0	173	70.5	4.0	-	4.3	10.0	1122	38.46	-
Скв.546	Минерал.	6.7	3650	520	57.4	184.4	150	0.69	0.6	4.3	6.0	2684	38.74	0.08
Скв.107	Минерал.	6.3	3562	400	52.0	153	107	10	0.2	27	2.0	1939	32.3	-
Скв.47	Минерал.	6.0	4974	530	86.9	220	163	2.4	-	8.8	8.2	3111	-	-
Река Правая Чёрная	Пресная	6.7	80	4.83	0.5	8.02	2.43	0.3	0.2	3.5	2.00	48.8	7.69	0.04

Примечание. Na, K, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub> – анализировались на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Plasmaquant – 110, ДВГИ ДВО РАН, аналитик к.г.-м.н. Киселев В.И.; Cl, SO<sub>4</sub>, F – определялись методом жидкостной хроматографии на ион-хроматографе LC-10Avr, ДВГИ ДВО РАН, аналитик Стрельбицкая С.Б.; - – не обнаружено.

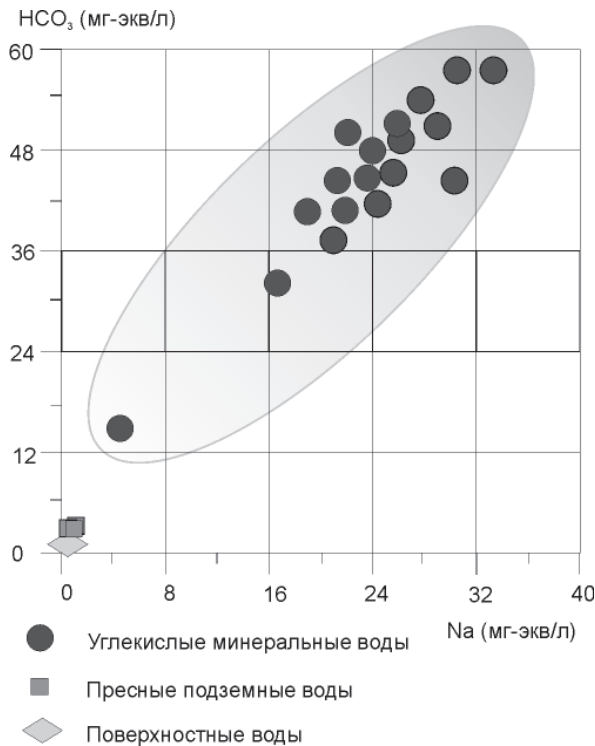


Рис. 3. Зависимость концентраций натрия от концентраций гидрокарбонат-иона.

атмосферные. На диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  все изученные углекислые минеральные воды региона лежат близко к мировой линии метеорных вод (рис. 4). Таким образом, формирование химического облика подземных вод контролируется системой вода–порода–газ.

Для характеристики интенсивности водообмена (времени взаимодействия вода–порода–газ) был проведен анализ на содержание в водах трития. Содержание  $^3\text{H}$  в углекислых минеральных водах “Ласточка” – 5,3 Т.Е., в то время как в водах р. Уссури оно составляет 29,3. Полученные результаты позволяют утверждать, что воды месторождения Ласточка являются водами с быстрым водообменом и время их циркуляции не превышает 50 лет.

Химический и изотопный состав спонтанно выделяющегося газа изученных скважин проказан в табл. 2. Происхождение углекислого газа исследова-

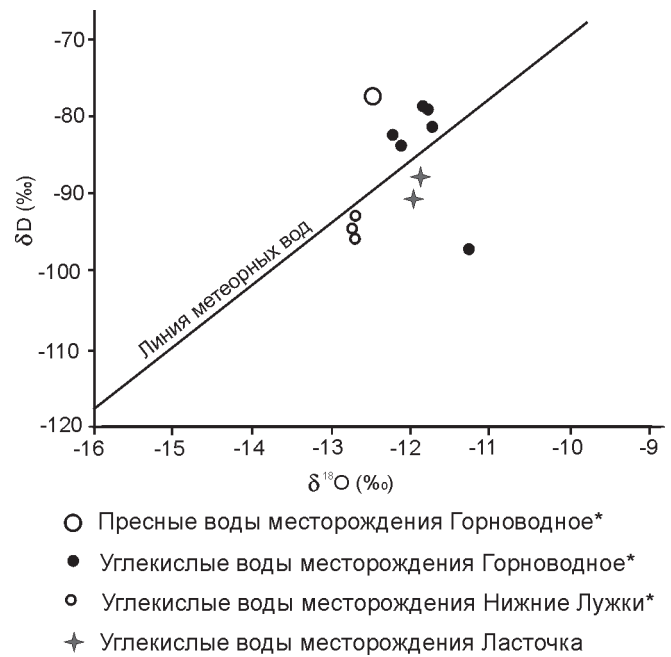


Рис. 4. Соотношение изотопов кислорода и водорода на месторождениях углекислых минеральных вод Приморского края.

\* – Помечены данные изотопных исследований Чудаевой В.А. с соавторами [5, 6].

лось по содержанию в нем  $\delta^{13}\text{C}$  ‰. Полученная величина  $\delta^{13}\text{C}$  указывает на мантийное происхождение газа (табл. 2). По литературным данным известно, что углекислый газ органического происхождения имеет значения  $\delta^{13}\text{C}$  в интервале от -26 до -12, в то время как образующийся при разложении карбонатов – -0 – +2. Таким образом, для  $\text{CO}_2$  органического происхождения исследованные газы слишком “тяжелы”, а для углерода морских карбонатов – “облегчены”. Кроме того, полученные данные хорошо согласуются с результатами детальных исследований природы углекислого газа для ряда месторождений подземных вод Приморского края, проведенных О.В. Чудаевым с соавторами [1, 6]. В своих работах авторы, опираясь на результаты изотопных исследований  $\delta^{13}\text{C}$  и отношения  $\text{C}/^3\text{He}$ , склоняются к выводу о мантийном источнике углекислого газа.

Таблица 2. Химический и изотопный состав газовой фазы месторождения Ласточка.

Номера скважин	Тип подземных вод	pCO <sub>2</sub> кПа	Содержание в объемных %			$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (PDB)
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
546	Na-HCO <sub>3</sub>	61,2	99,8	0,15	0,5	-6,22

Примечание. Состав газа определялся методом газовой хроматографии, изотопный состав определялся на масс-спектрометре Finigan-Mat, ООО ВНИИГАЗ, аналитик к.г.-м.н. Зыкин Н.А.

Рассчитанное давление углекислого газа в воде составляет 61,2 кПа для минеральных вод и 5,1 кПа для пресных.

### Минералогический и элементный состав водовмещающих пород

Исследование водовмещающих пород показало, что они представлены средне- и мелкозернистыми песчаниками, трещиноватыми, пористыми. Трещины длиной до 10 см и шириной 0,5–2,0 см заполнены белым глинистым веществом. Глинистые минералы каолинит, хлорит, смектит и иллит наиболее распространены в трещинах и составляют не более 10 % общего объема. Рентгеноструктурным анализом установлено, что среди глинистых минералов преобладает каолинит. На глубинах 90–100 м трещины заполнены преимущественно карбонатами.

По минеральному составу толща однородна, в ее составе преобладают кварц (более 60 %) и плагиоклаз (около 15 %). Химический состав некоторых минералов приведен в табл. 3, а точки, проанализированные на микрозонде, – на рис. 5 (А и Б). Калиевый полевой шпат представлен ортоклазом с небольшими содержаниями Na (0,40–1,20 вес.% Na<sub>2</sub>O), Ba (более 0,55 вес. %) и Fe (более 0,42 вес. %); плагиоклаз – альбит с содержанием Ca (0,00–2,70 вес. % CaO) и K (0,00–3,54 вес. % K<sub>2</sub>O). На рис. 5Б показано полное замещение плагиоклаза каолинитом и карбонатами (фото справа). Акцессорный циркон содержит HfO<sub>2</sub> (0,33–1,33 вес. %).

До глубины 20 м породы наиболее раздроблены и выветрены, повсеместно развиты прожилки гидроксидов железа, содержащие большое количество Mg (6,70–7,80 вес. % MgO) и Ca (0,50–1,04 вес. % CaO).

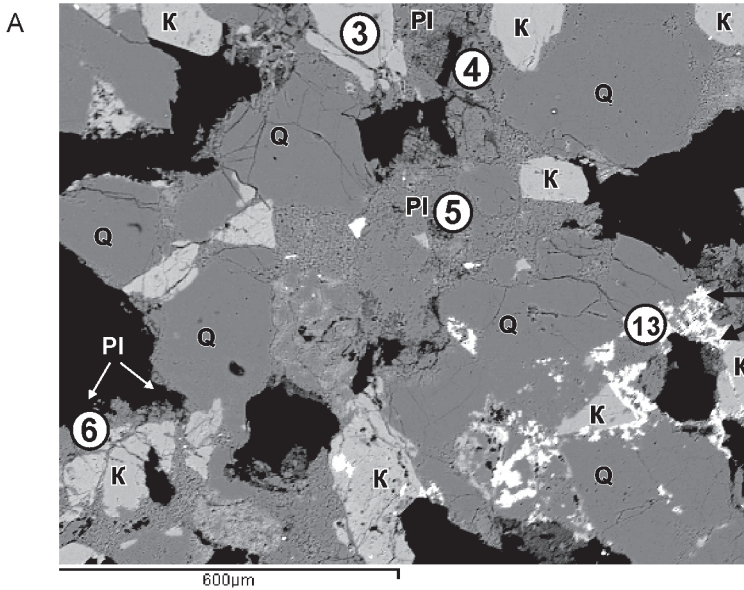
Нами установлено, что альбит – наиболее измененный минерал водовмещающих пород, в то время как кварц и ортоклаз почти не изменены. Это хорошо согласуется с данными исследований, проведенных А.С. Ласага [8] и др. Эти исследования указывают, что альбит растворяется в 6,5 раз быстрее, чем ортоклаз, и в 425 раз быстрее, чем кварц. На рис. 5 хорошо видно почти полное замещение альбита каолинитом, который был определен микрозондовым и рентгенофазовым анализом. Вторичные карбонатные минералы (сидерит и кальцит) наблюдаются в породах глубже 30 м, а зерна пирита наиболее распространены на глубине 65–85 м, причем с глубиной его становится больше. В исследуемых образцах было обнаружено несколько зерен апатита с примесью F (4,83–5,14 вес. %). Содержание Yb в этом минерале достигает 0,92 вес. %.

Силикатные анализы (табл. 4) показывают, что в целом породы монотонны и отражают однородные условия осадконакопления, однако содержание отдельных элементов по глубине может варьировать. На рис. 6 приведены графики зависимости концентрации некоторых элементов от глубины отбора проб. Хорошо видно, что с увеличением глубины увеличивается содержание алюминия, калия, кобальта и циркония и, наоборот, падают содержания титана, фосфора, лития и стронция. Хаотичное распределение натрия вероятно вызвано различной степенью изменения альбита при взаимодействии с подземными водами на разных глубинах. В целом водовмещающие породы имеют низкие содержания кальция (0,00–1,3 вес. %) и магния (0,00–0,82 вес. %) и повышенное содержание калия (4,2–6,3 вес. %) и, особенно, алюминия (11,3–20,6 вес. %).

Таблица 3. Химический состав минералов (микрозонд, вес. %).

Минералы	Точки	Na	K	Al	O	Ca	Ba	Si	Mg	Fe	Сумма
К-полевые шпаты	1	0.91	11.19	9.98	46.09	-	0.49	29.75			98.41
	2	0.35	12.28	9.78	46.06	-	-	29.90	-	0.33	98.69
	3	0.39	12.12	9.94	45.86	-	-	29.61	-	-	97.91
Плагиоклаз	4	6.91	-	10.21	46.38	-	-	31.07			97.57
	5	7.00	-	10.34	49.94	-	-	31.56			98.85
	6	5.35	2.95	10.53	49.72	1.92	-	30.15	-	-	98.70
	7	5.69	0.13	10.91	46.88	1.96	-	29.70			95.27
Каолинит	8	0.26	1.23	18.70	47.70			21.89	0.18	0.37	90.35
	9	0.33	0.31	17.54	46.76	-	-	22.78	0.33	0.44	88.50
	10	0.45	2.74	16.84	43.92	-	-	22.66	0.36	0.53	87.51
Карбонаты	11	-	-	-	43.78	25.03	-	-	4.35	11.89	85.44
	12	-	-	-	40.77	22.13	-	-	4.69	13.21	81.07
Гидроксид Fe	13	-	-	-	30.89	0.75	-	-	4.74	37.24	74.92
	14	-	-	-	30.97	0.38	-	-	4.05	39.61	75.31

Примечание. анализы выполнены на микрозонде Jeol, JXA-8100, оборудованном аналитической приставкой – энергодисперсионным спектрометром INCA x-sight, Oxford Instruments, ДВГИ ДВО РАН, аналитик к.г.-м.н. Кабацов А.А.



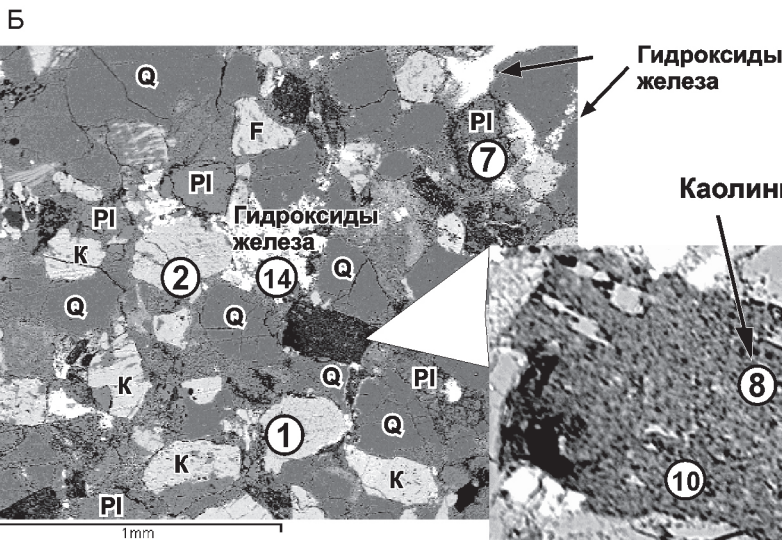
**Калиевые полевые шпаты:**

- ①  $Na_{0.1}K_{0.8}Ba_{0.01}Al_{1.04}Si_{2.95}O_8$
- ②  $Na_{0.04}K_{0.87}Fe_{0.05}Al_{1.01}Si_{2.98}O_8$
- ③  $Na_{0.05}K_{0.87}Al_{1.04}Si_{2.99}O_8$

**Гидроксиды железа**

**Плагиоклазы:**

- ④  $Na_{0.82}Al_{1.03}Si_{3.02}O_8$
- ⑤  $Na_{0.82}Al_{1.03}Si_{3.02}O_8$
- ⑥  $K_{0.19}Ca_{0.13}Na_{0.63}Al_{1.06}Si_{2.93}O_8$
- ⑦  $K_{0.01}Ca_{0.13}Na_{0.69}Al_{1.12}Si_{2.92}O_8$



⑧ FeO-0.47%; MgO - 0.29%; Na<sub>2</sub>O - 0.35%; K<sub>2</sub>O - 1.42%; SiO<sub>2</sub> - 46.8%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 35.3%; H<sub>2</sub>O - 15%

**Каолинит:** ⑨ FeO-0.49%; MgO - 0.54%; Na<sub>2</sub>O - 0.45%; K<sub>2</sub>O - 0.37%; SiO<sub>2</sub> - 48.75%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 33.15%; H<sub>2</sub>O - 16%

⑩ FeO-0.68%; MgO - 0.6%; Na<sub>2</sub>O - 0.6%; K<sub>2</sub>O - 0.37%; SiO<sub>2</sub> - 48.5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 31.8%; H<sub>2</sub>O - 17.4%

**Карбонаты**

- ⑪ FeO-15.3%; MgO - 7.22%; CaO - 35.02%
- ⑫ FeO-16.99%; MgO - 7.79%; CaO - 30.96%

**Гидроксиды железа**

- ⑬ FeO-47,9%; MgO - 7.87%; CaO - 1.04%
- ⑭ FeO-50,9%; MgO - 6.72%; CaO - 0.53%

**Таблица 4. Химический состав пород (вес. % сухой пробы).**

Глубина (м)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
SiO <sub>2</sub>	76,83	72,42	69,30	73,00	72,26	78,00	74,62	71,70	70,43	63,66
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,28	0,25	0,23	0,22	0,12	0,27	0,23	0,28	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,21	13,98	14,99	15,02	15,26	14,81	15,05	16,15	15,89	20,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	0,35	0,90	0,15	-	0,30	0,92	-	1,22	0,50
FeO	0,49	1,39	2,2	0,62	1,51	0,6	0,52	0,54	0,39	1,2
MnO	-	0,13	0,11	-	0,02	-	0,05	-	0,07	0,04
MgO	0,20	0,32	0,31	0,21	0,5	-	0,2	-	0,41	0,82
CaO	0,42	0,6	0,43	-	0,69	0,7	0,28	1,3	0,58	0
Na <sub>2</sub> O	1,54	2,60	2,52	1,35	2,09	3,00	1,64	1,36	1,87	1,71
K <sub>2</sub> O	4,42	4,48	4,87	5,05	4,85	4,60	4,70	5,10	5,14	6,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,15	0,09	0,15	0,06	0,05	0,08	0,11	0,10	0,08
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0	0,2	0,1	0,3	0	0	0,3	0	0,3	0
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,31	2,68	3,4	3,59	2,08	1,5	2,8	3,4	2,8	3,96
Сумма	100,1	99,58	99,47	100,17	100,14	100,08	99,73	99,89	99,6	99,4
Be	1,80	2,30	1,60	2,60	5,20	3,00	2,10	2,80	4,50	-
Co	3,30	4,30	3,50	4,00	5,20	6,10	6,60	7,00	7,50	-
Cr	14,2	22,0	10,7	22,3	24,7	19,5	16,0	21,6	27,8	-
Cu	7,64	9,88	7,20	8,73	6,33	5,16	6,13	4,18	6,90	-
Li	16,5	13,5	10,3	6,75	9,05	9,09	7,02	9,08	8,10	-
Pb	44,1	47,6	49,0	49,0	49,0	51,1	49,0	56,0	35,0	-
Sr	130	126	135	160	123	120	118	118	115	-
Zn	32,9	60,5	46,2	66,2	73,6	48,5	45,7	82,2	43,6	-
Zr	2,73	2,63	1,65	3,45	4,14	2,00	2,58	2,94	5,16	-

Примечание. Анализы выполнены на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Plasmaquant – 110, ДВГИ ДВО РАН, аналитик к.г.-м.н. Киселев В.И.; – не анализировалось, микроэлементы – в ppm.

### Термодинамические расчеты

Для расчета термодинамических параметров (ионической силы раствора, индекса насыщения минералов, активностей ионов) были выбраны 45 полных химических анализов образцов вод. Первоначально все анализы были проверены на массовый баланс, и при расчетах использовались только анализы, у которых массовый баланс был лучше, чем 5 %. Термодинамическое моделирование проводилось на базе следующих программ: Phreeqc [9], Waterq4f [7], Aquachem и Netpath [10]. Все термодинамические расчеты соотносились с минеральным составом пород в исследуемом районе. Проведенные расчеты показали, что ионическая сила раствора увеличивается в ряду от поверхностных вод к пресным и далее к минеральным и составляет 0,001, 0,005 и 0,051, соответственно.

Как пресные, так и минеральные подземные воды месторождения Ласточка находятся в равновесии с кальцитом, доломитом, кварцем и халцедоном и пересыщены по отношению к каолиниту, мусковиту, гематиту и гетиту. Кроме того, пресные воды слегка пересыщены по отношению к монтмориллониту и сидериту. Как пресные, так и минеральные воды сильно неравновесны с пиритом и первичными алюмосиликатами.

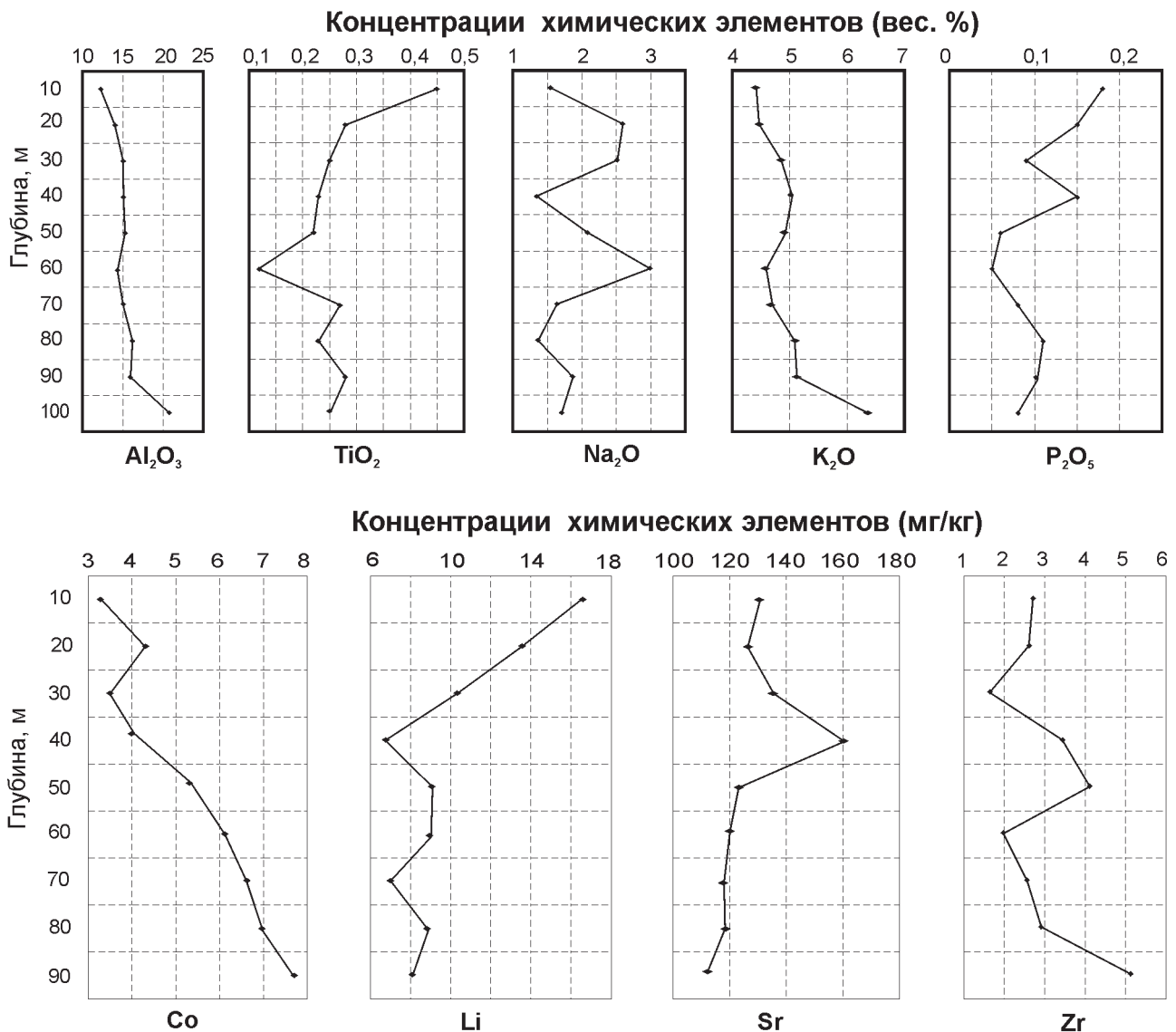
На диаграммах стабильности минералов в координатах  $\lg [H_4SiO_4] - \lg [Na^+] / [H^+] - \lg [Ca^{2+}] / [H^+]^2$  изученные воды располагаются в поле стабильности следующих минералов: поверхностные и минеральные воды – каолинита, а пресные подземные воды – Са-монтмориллонита.

Расчеты массового баланса по программе Netpath [10] показали, что наиболее важной реакци-

**Рис. 5.** Взаимоотношения первичных и вторичных минералов в водовмещающих породах месторождения Ласточка.

Фотографии получены с использованием микронзондового анализатора Jeol, JXA 8100 в отраженных электронах (режим СОМР). Цифрами показаны точки выполнения микронзондового анализа. Буквами на рисунке указаны следующие минералы: Q – кварц, Pl – плагиоклаз, K – калиевый полевой шпат. А – пористый среднезернистый песчаник с глубины 20 м, общий вид; Б – непористый мелкозернистый песчаник с глубины 60 м, общий вид. На врезке показано полное замещение зерна альбита каолинитом.





**Рис. 6.** Изменение концентраций химических элементов в водовмещающих породах с глубиной.

ей, определяющей химический состав обоих типов вод, является реакция растворения альбита, как в присутствии углекислого газа, так и без него. Осаждение кальцита и каолинита сопровождается растворением альбита. Результаты проведенных расчетов хорошо согласуются с минеральным составом изученных пород и его вторичными изменениями.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование современных аналитических методов для изучения пород, вод и газов месторождения Ласточка позволило сделать следующие выводы:

1. Подземные пресные и углекислые минеральные воды имеют метеорное происхождение, ведущую роль в формировании геохимического

облика углекислых минеральных вод играет взаимодействие в системе вода–порода–газ, а время взаимодействия не превышает 50 лет. Обогащение подземных вод натрием вызвано, во-первых, растворением первичных алюмосиликатов (альбита) и, во-вторых, связыванием кальция и магния глинистыми минералами и карбонатами.

2. Обширное поступление углекислого газа по глубинным разломам в приповерхностную зону является основным фактором, обуславливающим формирование уникального состава углекислых минеральных вод месторождения. Изотопные данные показали, что углекислый газ – мантийный. Огромная разница в минерализации пресных и минеральных вод вызвана различием (более чем в 10 раз) в парциаль-

ном давлении газа при реакциях. Увеличение парциального давления углекислого газа в минеральных водах по сравнению с пресными, во-первых, уменьшает рН вод, а во вторых, сдвигает равновесие вод на диаграммах стабильности минералов из области монтмориллонита (для пресных вод) в область каолинита (для минеральных вод).

3. Распределение основных и рассеянных элементов в водовмещающих породах показывает, что процесс растворения первичных алюмосиликатов идет параллельно с осаждением вторичных минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН, грант № 06-III-A-08-323.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горячев В.А. Разработка и применение высокочувствительного газового пропорционального метода измерения трития в интересах океанографии: Автореф. дис.... канд. геол.-минер. наук. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1997. С. 20.
2. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток, 1988, 78 с.
3. Сергеев В.И. Геологическое строение и рудные месторождения нижнего течения междуречья р. Бикин и Большая Уссурка. 1993. Отчет, 277 с.
4. Челноков А.Н., Дергачева Л.Н., Челнокова Б.И., Веремчук Л.В. Округ горно-санитарной охраны месторождения углекислых минеральных вод завода розлива "Ласточка". Владивосток. 1995. 85 с.
5. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
6. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н. и др. Минеральные воды Приморья. Владивосток: Дальнаука, 1999. 164 с.
7. 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. 91-183.
8. Lasaga A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. J.Geophys.Res. 89. 4009-4025.
9. 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. 1995. Lakewood, Colorado.
10. Plummer K.N., Prestemon E.C., Parkurst D.L., 1991. An interactive code (Netpath) for modeling net geochemical reactions along a flow path. US Geol.Surv.Water. Res. Inv., 91-4078, 100 p.

Поступила в редакцию 22 февраля 2006 г.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

**G.A. Chelnokov, N.A. Chepkaya, A.A. Karabtsov, V.I. Kiselev, N.A. Zykin, V.A. Goryachev**

### **Geochemistry of carbon mineral waters and water-enclosing rocks of the Lastochka deposit**

Original data are offered on the geochemistry of underground waters and water-enclosing rocks of the Lastochka carbon mineral water deposit. These data in conjunction with new isotope data ( $d^{18}O$ ,  $d^2H$ ,  $d^{13}C_{(PDB)}$ ) made it possible to solve the problem of the origin and evolution of underground waters and gasses at the deposit. Fresh (mineralization 0.1-0.5g/l) and carbon mineral (mineralization 3.7-4.7 g/l) underground waters were studied at the deposit. For the first time data were obtained ( $^3H$ ) allowing us to estimate the rate of water exchange in the water-rock-gas system at this deposit.

**Key words:** Hydrogeochemistry, mineral waters, hydrogeology, carbon dioxide, Primorye.