

ГЕОХИМИЯ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ НИЖНИЕ  
ЛУЖКИ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

*Н.А. Харитонова<sup>1</sup>, Г.А. Челноков<sup>1</sup>, Е.А. Вах<sup>1</sup>, В.А. Горячев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку 159,  
г. Владивосток, 690022, e-mail: tchenat@mail.ru

<sup>2</sup>Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, ул. Балтийская 43, г. Владивосток, 690041

Поступила в редакцию 14 марта 2010 г.

Комплексное исследование месторождения углекислых минеральных вод Нижние Лужки (Сихотэ-Алинь, Приморский край) позволило выявить основные факторы, определяющие формирование газо-геохимического облика минеральных вод. Установлено, что месторождение находится в сложных геолого-гидрогеологических условиях, имеет небольшую площадь распространения, контролируемую выходом углекислого газа в водоносный горизонт. Показано, что воды имеют метеорное происхождение и питание водоносного горизонта минеральных вод определяется главным образом фильтрационными параметрами пород, а период циркуляции вод составляет более 50 лет. Химический состав вод обусловлен скоростью и интенсивностью взаимодействия вода–порода–углекислый газ. Расчеты индексов насыщения минералов показали, что минеральные воды находятся на ранней стадии насыщения кальцием и недосыщены как по отношению к карбонатам, так и к алюмосиликатам. В данных геохимических условиях наиболее подвижными являются Ca, Mg, Na и Fe, что свидетельствует о низкой степени выветривания водовмещающих пород месторождения.

**Ключевые слова:** гидрогеохимия, минерализация, взаимодействие вода–порода, геохимия, Приморский край.

**ВВЕДЕНИЕ**

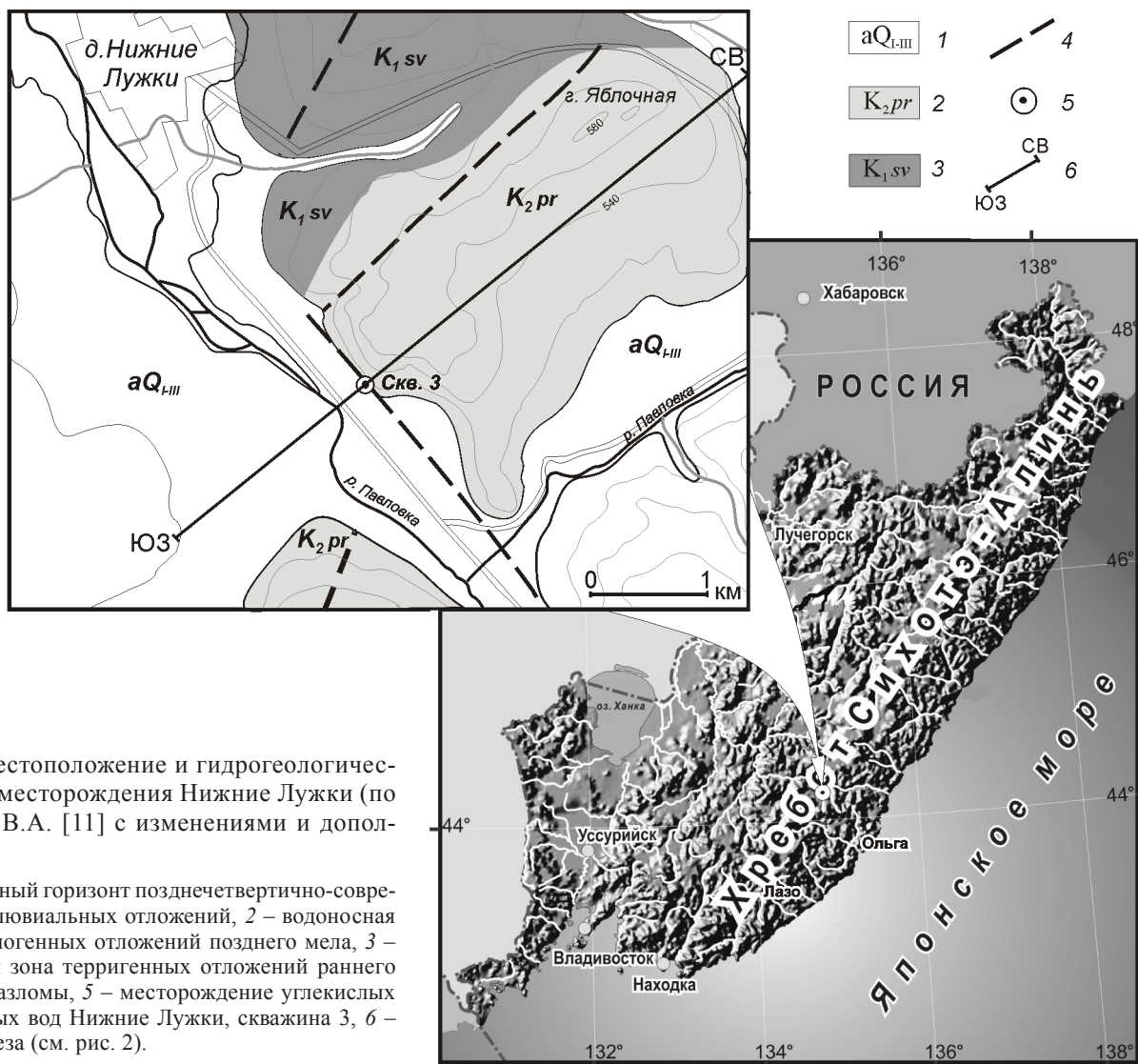
Месторождение углекислых минеральных вод Нижние Лужки находится в Чугуевском районе Приморского края, в 2,5 км юго-восточнее пос. Нижние Лужки, у южного подножия г. Яблочная. Оно расположено вблизи главного водораздела бассейнов Японского моря и р. Уссури, в береговой зоне долины р. Павловка – притока р. Уссури (рис. 1). Рельеф района среднегорный, с хорошо расчлененной гидросетью.

Первые упоминания о месторождении относятся к сороковым годам прошлого столетия. В последующие годы при геологической съемке и изучении полиметаллических руд [1, 13] источник был благоустроен и стал пользоваться популярностью среди местного населения. Детальное исследование гидрохимии минеральных вод месторождения было проведено В.А. Чудаевой и О.В. Чудаевым [10, 11]. В их работах приведены также отрывочные сведения о со-

ставе водовмещающих пород и генезисе газовой компоненты, однако комплексных исследований условий формирования вод месторождения не проводилось.

В 1997 г. Приморской гидрогеологической экспедицией была пробурена скважина 3 глубиной 60 м, до этого времени минеральные воды добывались из скважин, глубина которых не превышала 18 м. КERN водовмещающих пород, полученный при бурении скважины 3, позволил провести детальное исследование процессов взаимодействия вода–порода–газ на месторождении [7, 9].

Целью данной работы являлось проведение детальных исследований гидрогеологических условий месторождения, гидрохимии минеральных и пресных вод, изотопии воды и газов, геохимии и минералогии водовмещающих пород для выяснения условий формирования месторождения и выполнения реконструкции низкотемпературных процессов взаимодействия вода–порода–газ.



**Рис. 1.** Местоположение и гидрогеологическая карта месторождения Нижние Лужки (по Чудаевой В.А. [11] с изменениями и дополнениями).

1 – водоносный горизонт позднечетвертично-современных аллювиальных отложений, 2 – водоносная зона вулканогенных отложений позднего мела, 3 – водоносная зона терригенных отложений раннего мела, 4 – разломы, 5 – месторождение углекислых минеральных вод Нижние Лужки, скважина 3, 6 – линия разреза (см. рис. 2).

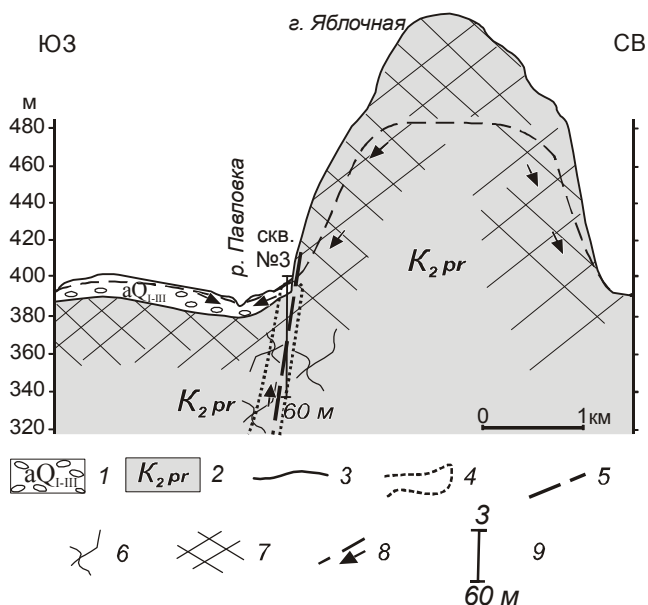
**ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Месторождение локализовано в пределах Журавлевского террейна Сихотэ-Алинской аккреционной призмы [3] и приурочено к Лужковской вулканотектонической депрессии, ограниченной серией разломов северо-восточного и северо-западного направлений. В пределах территории распространены позднемеловые вулканогенные породы, представленные преимущественно туфами кислого состава приморской свиты ( $K_2 pr$ ), и раннемеловые терригенные породы, представленные чередованием песчаников и алевролитов светловоднинской свиты ( $K_1 sv$ ) (рис. 1).

Район месторождения – это Сихотэ-Алинский гидрогеологический массив, в пределах которого распространены подземные воды, локализованные в зоне выветривания трещиноватых раннемеловых

осадочных пород и позднемеловых эффузивных и эффузивно-осадочных пород (рис. 2).

Углекислые минеральные воды приурочены к зоне дробления шириной 10–20 м, сопровождающей Яблоневый разлом. Углекислый газ и насыщенная им вода поступают в верхнюю часть разреза, а также частично разгружаются в аллювиальные отложения. Протяженность активной зоны разлома, т.е. выводящей углекислый газ и минеральную воду, не более 80 м. С поверхности водоносный горизонт перекрыт четвертичными глинами, песками, галечниками мощностью до 5 м. В пределах зоны разгрузки минеральных вод водовмещающие породы изменены, выщелочены и кавернозны. Дебит скважин, пробуренных на месторождении, достигает 1–1.5 л/с при понижении первые метры.



**Рис. 2.** Схематический гидрогеологический разрез по линии ЮЗ–СВ (см. рис. 1).

1 – водоносный горизонт позднечетвертично-современных аллювиальных отложений, 2 – водоносная зона вулканогенных отложений позднего мела, 3 – границы водоносных горизонтов и зон, 4 – границы распространения углекислых минеральных вод, 5 – разлом, 6 – зона дробления, сопровождающая разлом, 7 – кора выветривания, 8 – зеркало подземных вод (стрелками показано направление потока), 9 – гидрогеологические скважины (цифры у знака: сверху – номер, внизу – глубина скважины, м).

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы поверхностных и подземных вод месторождения отбирались и анализировались в течение семи лет. При проведении полевых исследований нестабильные показатели химического состава pH,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ , температура измерялись непосредственно на месте. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU). Пробы воды для анализа на стабильные изотопы ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) отбирались в стеклянную посуду, а образцы спонтанно выделяющегося газа – в стеклянные пробирки, либо стеклянные контейнеры методом замещения. Состав газа определялся методом газовой хроматографии, а изотопный состав углекислого газа ( $\delta^{13}\text{C}$ ) – на масс-спектрометре VARTANTMAT-250 в МГУ, г. Москва.

Пробы воды для измерения радиоактивных изотопов отбирались в пластиковые бутылки, объемом 1.5 литра. Для измерения трития использовался  $\beta$ -счет на низкофоновом жидкостноцинтиляционном спектрометре QUANTULUS – 1220 с предварительным электролитическим обогащением. Обогащение выполнялось в две стадии, для чего использовалось

12 электролизеров первой и 15 электролизеров второй ступени. Суммарный коэффициент обогащения (на двух ступенях ~25–50 в зависимости от начального объема) для каждой пробы рассчитывался индивидуально по величине сокращения и периодически определяемому коэффициенту разделения для каждой электролитической ячейки.

После обогащения проба нейтрализовалась углекислым газом, дистиллировалась, после чего 8 г дистиллированной воды пробы смешивалось в стандартной 20 мл полиэтиленовой виае (кювете) с 12 мл сцинтилляционного коктейля Optiphase Hisafe-3. Затем проба помещалась в QUANTULUS, где поддерживалась температура 15°C, и после выдержки в течение 10–12 часов начинался процесс измерения. В измеряемой серии (10–12 шт.) использовались 1–2 пробы со стандартом, 1 фоновый и 1 бланковый. Фон счетчика в окне каналов 50–175 равен 0.76 импульсов в минуту. Предварительное двухступенчатое обогащение на электролизной установке позволило существенно снизить предел обнаружения трития до рекордной величины 0.03 Т.Е. [2].

В 1997 г. был проведен поинтервальный отбор керна из четырех скважин, пробуренных на месторождении. Наиболее полно изучена скважина 3, по которой были взяты породы с глубин: 15, 20, 30, 35, 40, 50 и 55 м. Были выполнены: классический химический, спектральный, рентгенофазовый и электронный микронзондовый химический анализы (Jeol, JXA-8100). Основные катионы и микроэлементы также проанализированы с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Водовмещающие породы.** Детальное минералогическое и петрографическое исследование керна скважины 3 показало, что водовмещающие породы представлены, преимущественно, массивными туфами кислого состава (табл. 1). Основная масса их сложена зернами кварца, альбита и ортоклаза, а обломки – минеральными агрегатами альбита, ортоклаза и вулканическим стеклом (рис. 3). В целом по разрезу водовмещающие породы однотипны, близкого минерального состава. Кварц, калиевый полевой шпат, вулканическое стекло практически по всему разрезу оплавлены, раздроблены, а в образцах из верхней части разреза (выше 20 м) замещены гидрослюдой, карбонатом и глинистыми минералами, которые, по результатам рентгенофазового анализа, представлены монтмориллонитом и каолинитом.

С глубиной по разрезу скважины увеличивается степень окварцевания пород, а вместо альбита появ-

Таблица 1. Минералогическая характеристика пород (об. %).

Порода	Номер	Глубина отбора (м)	Минеральный состав							
			Кварц	КПШ	Плагиоклаз	Слюды	Глины	Карбонат	Акц.	Окс. железа
Туф	НЛ-1	15	35	20	25	10	5	-	-	5
Туф	НЛ-2	20	35	20	25	8	5	5	-	2
Туф	НЛ-3	30	35	20	20	20	-	3	2	-
Туф	НЛ-4	35	35	25	15	20	-	3	2	-
Туф	НЛ-5	40	35	40	15	10	-	-	-	-
Фельзит	НЛ-6	50	40	25	20	15	-	-	1	-
Фельзит	НЛ-7	55	45	25	10	20	-	-	-	-

ляется калиевый полевой шпат. В качестве аксессуарных минералов диагностированы пирит, апатит, циркон, рутил, фосфаты (рис. 3D, 4), а в верхней части разреза широко распространены гидроксиды железа (рис. 3A, 4).

Химический состав водовмещающих пород достаточно однороден (табл. 2, рис. 5), однако вниз по разрезу происходит незначительное увеличение содержания  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ , уменьшение концентраций  $Na_2O$ , а также замещение закисного железа – окисным, что может свидетельствовать о восстановительной среде минералообразования. На глубине от 20 до 50 м породы обогащены  $MnO$  и  $CaO$ .

В целом вмещающие породы являются достаточно щелочными, значение  $Na_2O+K_2O$  варьирует в узких пределах и составляет 3.84–6.96 мас.%. Так же как и в водовмещающих породах Фадеевского месторождения [4], они значительно обеднены натрием в сравнении с калием (рис. 5, табл. 2), что объясняется незначительным количеством натрий-концентрирующих минералов. Основным минералом натрия – альбит – встречается в виде минеральных вкрапленников, но иногда  $Na$  входит в структуру калиевого полевого шпата, где может составлять до 0.74 вес. % (табл. 3). Содержание кальция в породах невелико с максимальным значением 0.74 вес. % на глубине 35 м, что связано с полным отсутствием кальцийсодержащих минералов, за исключением вторичного карбоната в образцах из верхней части разреза (глубина 20–25 м) в “залеченных” трещинах.

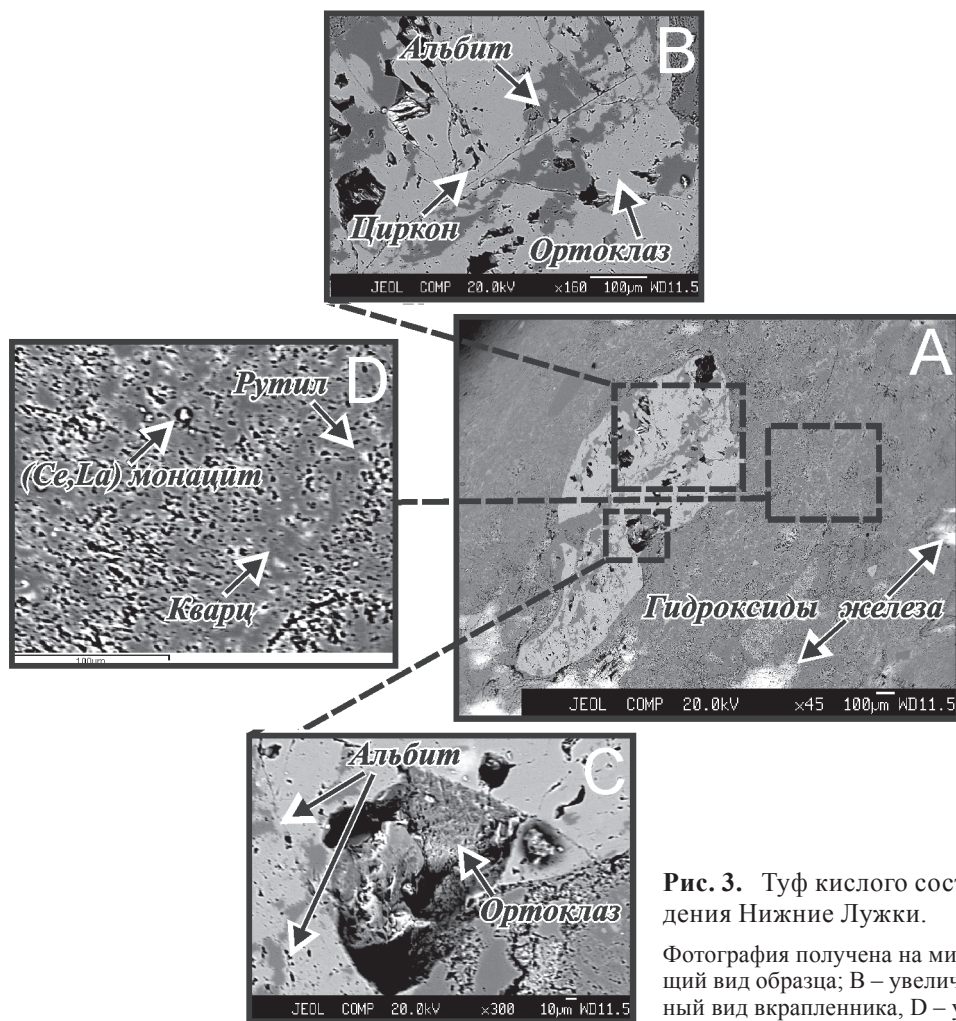
Анализ валового химического состава водовмещающих пород показывает, что они сложены тремя главными элементами: алюминием, кремнием и калием. В распределении микроэлементов с глубиной отмечается уменьшение в породах содержания стронция, мышьяка, цинка, свинца и никеля и увеличение – бария, лития, хрома и меди (табл. 2). Это вызвано, вероятно, особенностями гидротермальной переработки водовмещающих пород и деятельностью экзогенных процессов.

**Поверхностные воды.** Основным поверхностным водотоком района месторождения является река

Павловка, вода которой пресная гидрокарбонатная, кальциево-натриевая, слабо минерализованная с рН 7.7 (табл. 4, рис. 6). В питании реки решающая роль принадлежит атмосферным осадкам, что предопределяет хорошо выраженный паводковый режим. Вскрытие реки происходит в конце марта–начале апреля, а замерзание – в первой половине ноября. Паводки на реке отмечаются весной, а также в течение июля–августа.

**Пресные подземные воды.** Эти воды распространены в четвертичных аллювиальных отложениях, представленных песками, гравийниками, галечниками, валунниками. Средняя водообильность аллювиальных отложений составляет 1–5 л/с, а общая мощность водоносного горизонта не превышает 15 м. Воды безнапорные и вскрываются на глубине от 1 до 3 м. В пределах месторождения выделяют четыре типа пресных подземных вод: грунтовые поровые, грунтовые трещинные, пластово-трещинные и жильные трещинные. Характеристики данных вод подробно описаны в монографии [8].

**Минеральные воды.** Рассматриваемый район входит в область развития холодных углекислых слабоминерализованных вод, на территории которой зафиксировано около 20 источников. Большинство из них контролируется тектоническими нарушениями северо-северо-восточного простирания: Нижние Лужки, Верхние Лужки, Яблочный, Туевский, Хрустальненский, Таежный и др. [5]. Источники в основном локализованы в долинах и распадках, что приводит к разбавлению минеральных вод грунтовыми и поверхностными водами. Воды слабо напорные, дебит источников незначительный и не превышает 0.1–0.2 л/сек; холодные (температура составляет порядка 6°C), без цвета и запаха, нейтрально-слабокислые с рН 4.4–6.3, гидрокарбонатные, кальциево-натриевые, железистые, кремнистые (рис. 6) [8]. Общая минерализация вод составляет 1.0–2.0 г/л, содержание свободной углекислоты – 0.5–2.5 г/л, содержание суммарного железа варьирует – 10–30 мг/л, а метакремневой кислоты – 40–75 мг/л (табл. 4). Содержание



**Рис. 3.** Туф кислого состава из скважины 3 месторождения Нижние Лужки.

Фотография получена на микросзонде Jeol, JXA – 8100. А – общий вид образца; В – увеличенный вид образца; С – увеличенный вид вкрапленника, D – увеличенный вид основной массы.

растворенной в воде  $\text{CO}_2$  изменяется в диапазоне от 1 до 2.5 г/л. Наблюдаемое в некоторых источниках повышение минерализации (до 1–1.5 г/л) и обогащение железом вызваны насыщением подземных вод  $\text{CO}_2$  и, соответственно, увеличением агрессивной природы вод по отношению к вмещающим породам.

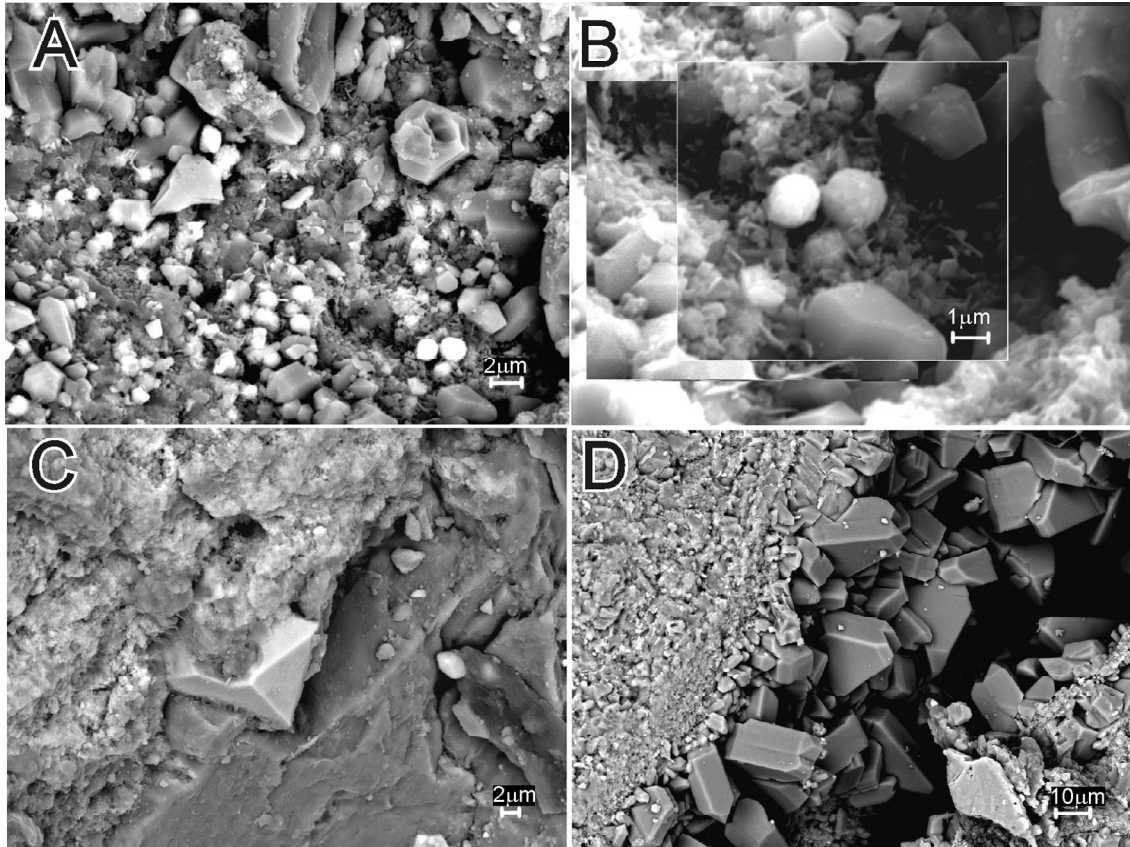
Минеральные воды, вскрытые скважинами (на глубине около 60 м), по химическому составу не отличаются от таковых источников и являются лечебно-столовыми углекислыми холодными. Повышенных содержаний вредных веществ, нормируемых ГОСТом 13273-88 “Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые”, препятствующих использованию минеральных вод, не обнаружено.

**Изотопный состав воды.** Исследования соотношений изотопов  $\delta\text{D}$ - $\delta^{18}\text{O}$  показывают, что исходными водами месторождения Нижние Лужки являются метеорные воды (табл. 4). Изотопные данные  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  минеральных вод Нижние Лужки согласуются с данными для других месторождений Приморья

и показывают, что исследованные воды – инфильтрационные, атмосферные (рис. 7). Некоторое отклонение от линии метеорных вод в сторону обеднения дейтерием вызвано, вероятно, локализацией источника и физико-химическими процессами при взаимодействии вода–порода–газ.

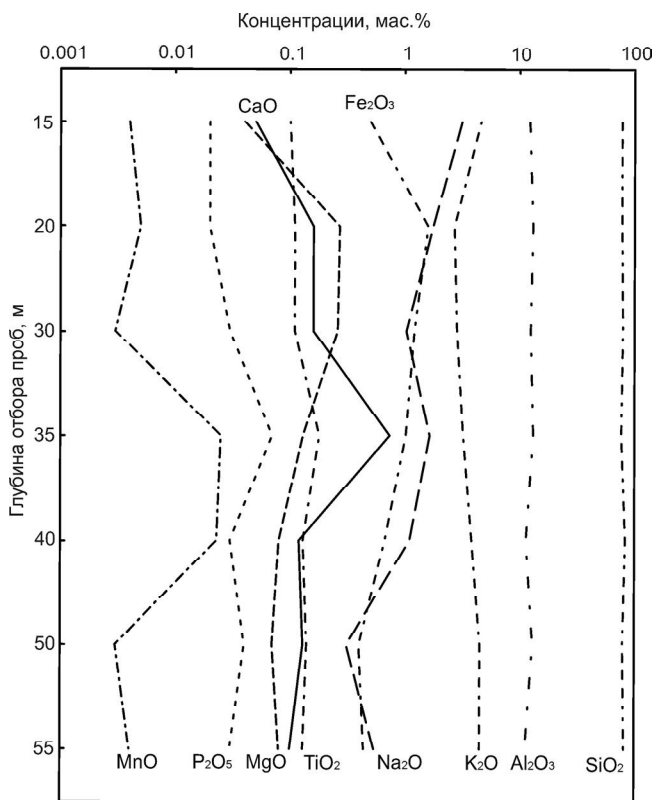
Известно, что определение концентрации трития в поверхностных и подземных водах позволяет установить взаимосвязь между водоносными горизонтами и, с определенной вероятностью, установить продолжительность водообмена (возраст подземных вод).

Проведенные нами исследования содержаний трития в поверхностных и подземных водах района показывают (табл. 4), что в минеральных водах концентрации трития очень низкие и находятся на уровне погрешности измерения, а концентрации трития в поверхностных водах в целом соответствуют фоновым значениям для рек Приморского края и не противоречат данным по рекам Российской Федерации [2]. Следовательно, воды месторождения Нижние Лужки являются водами достаточно длительного пе-

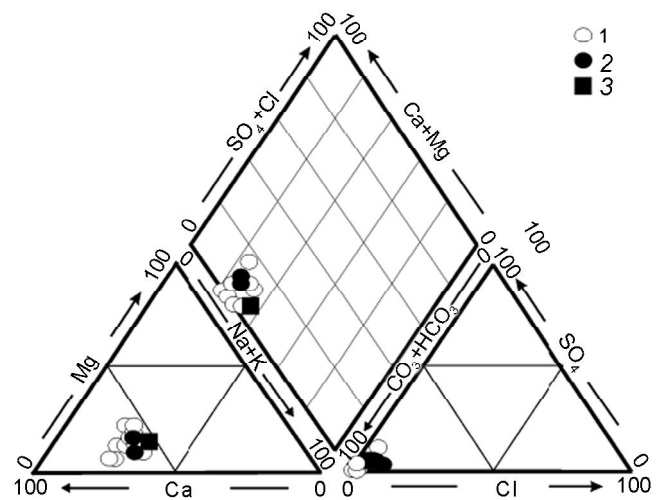


**Рис. 4.** Новообразованные минеральные фазы в измененных породах месторождения Нижние Лужки.

А – общий вид образца, В – оксиды железа, С – циркон, D – альбит. КERN отобран с глубины не более 15 метров. Фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS, 50 XVP, серии EVO.



**Рис. 5.** Изменение химического состава водовмещающих пород месторождения Нижние Лужки по разрезу.



**Рис. 6.** Соотношение основных ионов в подземных и поверхностных водах района исследований.

1 – минеральные воды, 2 – пресные подземные воды, 3 – поверхностные воды (р. Павловка).

Таблица 2. Химический состав водовмещающих пород месторождения Нижние Лужки.

Номер образца	Макрокомпоненты, мас. %											
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cl
НЛ-1	77.56	0.1	12.22	0.5	0.004	0.04	0.05	3.14	4.6	0.02	0.061	0.068
НЛ-2	77.88	0.11	13.02	1.59	0.005	0.27	0.16	1.76	2.7	0.02	0.09	0.018
НЛ-3	79.27	0.11	12.47	1.21	0.003	0.26	0.16	1.03	2.84	0.03	0.029	0.01
НЛ-4	76.79	0.18	13.15	1.02	0.025	0.13	0.74	1.65	3.22	0.07	0.264	0.019
НЛ-5	80.33	0.13	11.39	0.67	0.023	0.08	0.12	1.1	3.83	0.03	0.662	0.022
НЛ-6	79	0.14	12.98	0.4	0.003	0.07	0.13	0.31	4.52	0.04	0.009	0.003
НЛ-7	81.07	0.13	11.18	0.44	0.004	0.08	0.1	0.54	4.51	0.03	0.013	0.006

Номер образца	Микрокомпоненты, мг/кг.																
	V	Cr	Co	Ba	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Pb	Th	U	Sr	Y	Zr	Nb
НЛ-1	3	16	0	758	4	5	16	11	1	135	13	18	4	53	28	124	19
НЛ-2	3	5	1	210	4	4	51	14	1	151	17	20	5	62	28	148	23
НЛ-3	4	0	1	221	4	3	47	14	2	148	23	21	4	50	55	162	23
НЛ-4	6	7	1	383	6	5	57	22	6	120	23	30	8	101	77	328	30
НЛ-5	3	5	0	531	4	5	47	15	3	112	17	22	6	49	38	265	21
НЛ-6	5	2	0	412	4	4	52	19	2	143	14	26	5	34	53	326	24
НЛ-7	4	3	0	697	5	3	26	16	1	137	14	22	4	39	33	270	23

Таблица 3. Химический состав минералов (микронд, оксиды вес.%).

Минералы	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Zr	Ag	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Th	Сумма
Альбит	11.3		18.89	67.7																97.84
	11		18.17	65.36		0.24														94.76
Ортоклаз	0.31		18.07	63.7		17.1														99.14
	0.74		19.51	61.3		13.9			1											96.41
Кварц			1.1	97.54																98.64
				98.91																98.91
Циркон				33.28							64.8									99.22
				31.4							63.5									95.83
Рутил			3.51	8.01		0.65	0.41	77.44	1.1				1.76							92.86
				1.09			0.45	88.22	0.86				2							92.62
Гидроксиды Fe		2.06		0.7			1.15		49.7	3.21										56.77
		1.64		1.22			1.6	0.67	47	4.07										56.23
Фосфат РЗЭ					31.2									16.7	32.6	2.3	11.44	1.62	1.29	97.18
					32.85									15.85	32.59	3.62	13.45	1.9	1.15	101.42

Примечание. Анализы выполнены на микронде Jeol, JXA-8100, оборудованном аналитической приставкой – энерго-дисперсионным спектрометром INCA x-sight, Oxford Instruments, ДВГИ ДВО РАН, аналитик к.г.-м.н. Карабцов А.А.

риода циркуляции (более 50 лет), что исключает смешение минеральных и поверхностных вод.

**Газовая фаза.** Минеральные воды месторождения насыщены спонтанно выделяющимся газом – газовый фактор составляет около 1. В процессе бурения на глубине 27 м наблюдался самоизлив бурового раствора под действием выделяющихся газов [6]. Химический состав газа на месторождении Нижние Лужки был определен дважды в разных лабораториях (табл. 5). Анализ результатов показывает, что, не-

смотря на некоторые различия в содержании, основной газовой фазой является углекислый газ, а доля остальных газов (азота, метана и кислорода) не превышает 4 %. Содержание CO<sub>2</sub> варьирует, по разным оценкам, от 96.7 об % до 99.97 об %, а его рассчитанное давление в воде составляет 1,3 бар.

Первые сведения о происхождении углекислого газа на месторождении были приведены в работе О.В. Чудаева с соавторами [14]. Результаты повторного исследования изотопного состава углекислого

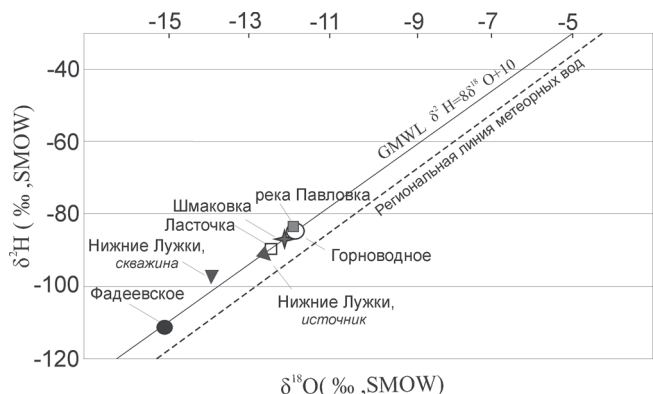
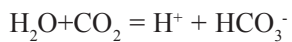


Рис. 7. Изотопный состав водорода и кислорода вод изученных месторождений.

газа, выполненного авторами в 2008 г., свидетельствуют о том, что они близки к ранее опубликованным. Таким образом, изотопы углерода и изотопный состав гелия газовой составляющей минеральных вод (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) позволяют предположить, что углекислота в источнике имеет, скорее всего, мантийное происхождение.

### ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенные исследования минеральных вод месторождения показывают, что их химический состав формировался в основном в процессе растворения и выщелачивания водовмещающих пород при активном влиянии углекислого газа на скорость и интенсивность реакции. Анализ соотношений основных компонентов свидетельствует о том, что минерализация подземных вод месторождения напрямую зависит не столько от поступления в водный раствор основных катионов (рис. 8), но в большей степени от внедрения в воду углекислого газа, который, растворяясь, способствует увеличению содержания гидрокарбонат-иона в воде согласно реакции:



Высокие концентрации щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремния и железа, свидетельствуют об активном растворении водовмещающих пород. Кроме того, наблюдается парадоксальная картина: несмотря на то, что водовмещающие породы обеднены натрием по сравнению с калием, подземные воды, образующиеся в процессе выщелачивания этих пород, имеют существенно натриевый состав. Казалось бы, что в процессе растворения калиевых полевых шпатов и образования каолинита в воду должен поступать главным образом калий, согласно реакции растворения:

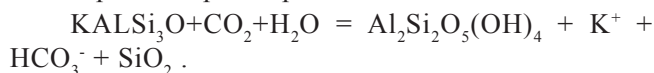


Таблица 4. Химические анализы вод Нижние Лужки и результаты изотопных исследований на месторождениях Приморья.

Тип вод	Место отбора	Год	pH	Минерализация, мг/л	Макрокомпоненты, мг/л											Изотопный состав (V-SMOW)		Трент, ‰									
					Na	K	Ca	Mg	Fe	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Si	F	Al	Mn	Cu		Pb	I	Be	Mo	δD, ‰	δ <sup>18</sup> O, ‰			
Пресная	Скв.1	2005	7.5	264	35.6	2.2	49.4	15.6	0.2	5.5	4	110.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-83.6	-11.7	12.1	
	р. Павловка	1999*	7.7	68	3.5	0.2	6.74	1.1	0.13	4.1	3.42	31.8	0	0.06	39	16	0.88	0.26	2.1	<0.1	<0.35	<0.1	<0.14	-83.6	-11.7	12.1	
		2009	7.6	72	4.4	0.9	7.5	1.2	0.13	2.5	13	0	0	<0.1	40	8	0	0.37	0	0.02	0.14	0	0	-83.6	-11.7	12.1	
Минеральная	Скв.2	1999*	6.4	1200	169	8.1	327	25.8	31.5	3.3	2.75	0	0	107	1680	1.6	0.6	0	4.4	0.4	0	0	0	0	-103	-14.1	0.07
		2009	6.3	1150	85	3.5	173	16.5	2.77	0.7	18	857.3	38	0.21	50	31	13	7	0	1.8	0	0	0	0	-103	-14.1	0.07
	Скв.3	2005	6.3	1580	125	4.2	234	23.1	17.7	0.7	28	1165	0	0.23	130	28	50	1.3	0	0.5	3.2	0	0	-95.1	-12.72	0.07	
	Источники*	2005	5.7	1131	84.5	3.9	161	11.9	30.3	3.3	<0.2	835.4	0.02	0.09	160	550	26	18	0.5	0.1	2	0	0	-95.1	-12.72	0.07	

\* – Данные О.В. Чулаева [9].



**Таблица 5. Химический состав (в %) спонтанно выделяющихся газов на месторождении Нижние Лужки.**

Время отбора	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	He	δ <sup>13</sup> C
2001 г.	99.97	0.003	0.002					-5.58*
2008 г.	96.7	2.96	0.25	0.34	0.088	0.01	0.01	-5.35**

*Примечание.* \* – Данные взяты из работы О.В.Чудаева [10]; \*\* – анализы выполнены в Национальном автономном институте Мексики (UNAM), г. Мехико.

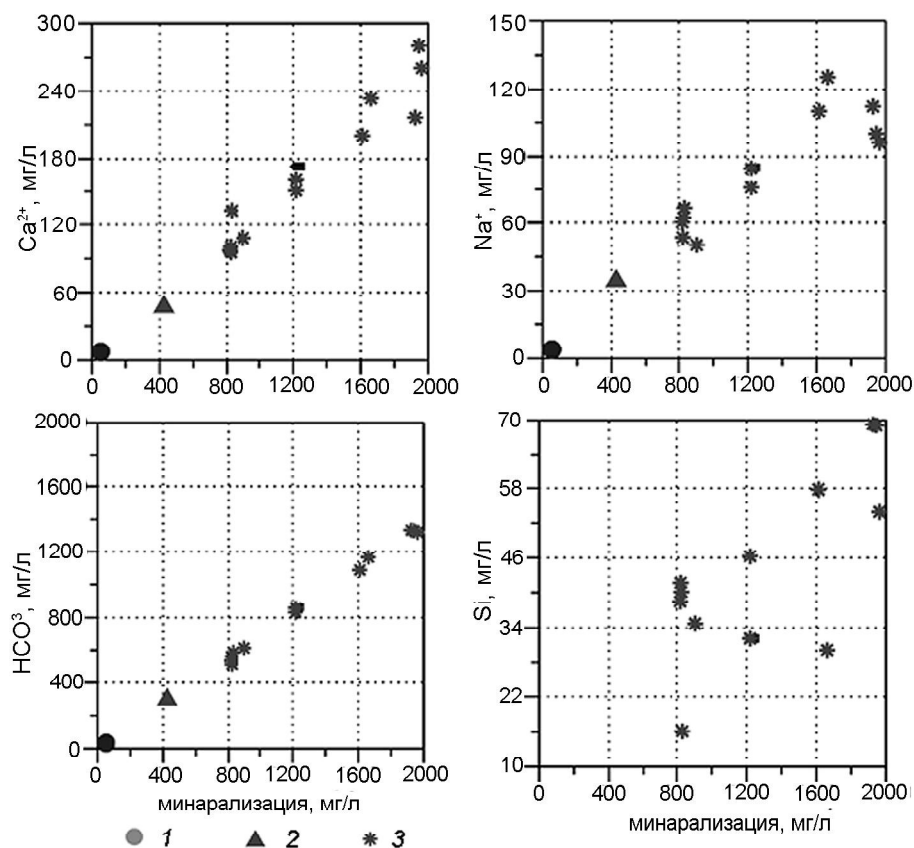
Однако в воде содержатся в основном ионы натрия, что, вероятно, вызвано тем, что натрий, входящий в структуру калиевых полевых шпатов и альбита (табл. 3), накапливается в воде, в то время как калий легко переосаждается в виде новообразованных минеральных фаз, преимущественно глин. Известно, для калия характерна склонность сорбироваться на высокодисперсных частицах, что не позволяет ему играть существенную роль в ионном составе воды, несмотря на заметно большее содержание калия в породах.

На месторождении Нижние Лужки отчетливо прослеживается зависимость гидрохимических ти-

пов подземных вод от времени взаимодействия в системе вода–порода–газ. На начальной стадии взаимодействия, когда время реакции очень незначительно, воды стремятся достигнуть равновесия с карбонатными минералами, которые имеют хорошую растворимость и легко переходят в раствор. Хорошо известно, что миграционная способность катионов кальция и магния, а также их форм Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> выше, чем катионов натрия и Na(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Термодинамическое моделирование (табл. 6) показывает, что ионная сила раствора возрастает от поверхностных вод к углекислым, достигая наиболее высоких значений в скважине 3. Расчеты индексов насыщения наглядно демонстрируют, что воды находятся в равновесии или слегка недосыщены по отношению к основным карбонатным минералам, пере- насыщены по отношению к гидроксиду железа, кварцу, халцедону и сильно неравновесны по отношению ко всем породообразующим минералам.

Детальное исследование водовмещающих пород, а также расчет массового баланса при взаимодействии вода–порода показывают, что поступление в воды основных катионов (Na, Ca, Mg, Fe)



**Рис. 8.** Зависимость минерализации вод месторождения Нижние Лужки от концентрации в воде основных ионов.

1 – р. Павловка, 2 – пресные подземные воды, 3 – углекислые минеральные воды.

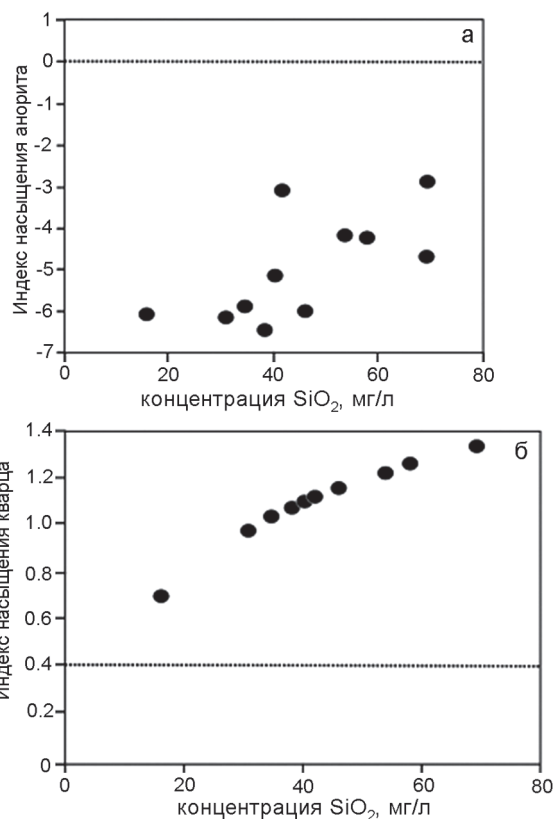
**Таблица 6. Индексы насыщения минералов, рассчитанные для различных типов вод в пределах месторождения Нижние Лужки.**

Место отбора	скв.1	скв.2	скв.3	р. Павловка	источник
pH	7.5	6.4	6.3	7.7	5.72
Ионная сила	0.007	0.018	0.025	0.001	0.018
Арагонит	-0.14	0.23	-0.3	-1.67	-1.08
Кальцит	0.01	0.38	-0.14	-1.51	-0.92
Доломит	-0.35	-0.13	-1.24	-3.7	-2.86
Гетит	7.67	7.24	8.81	7.99	4.45
Fe(OH)	2.35	1.91	3.6	2.66	-0.87
Гипс	-3.07	-2.08	-1.83	-3.75	-4.06
Гематит	17.29	16.41	19.54	17.92	10.84
Пирит	-100	-90	-76.74	-103	-72
Халцедон		0.46	0.47		0.46
Кварц		0.94	0.96		0.94
Сидерит	-0.39	0.58	0.64	-1.44	0.35
Каолинит		7.47	6.45		5.94
КПШ		1.94	0.79		-0.04
Анортит		-0.8	-3.45		-4.91
Альбит		0.79	-0.29		-1.24
Мусковит		12	10		8
Хлорит		-8	-16		-23
Смектит		7.1	5.6		4.89

обусловлено главным образом растворением полевых шпатов. Источником кремния в исследуемых водах также являются алюмосиликаты. Наблюдается корреляция между индексом насыщения плагиоклазов и количеством SiO<sub>2</sub> в растворе (рис. 9). Из раствора, пересыщенного кремнием, отлагается вторичный кварц (ИНкварца > 0) и монтмориллонит (ИН монт.> 0).

Приповерхностные части разреза содержат больше железа, чем нижние. Выщелачивание элемента с более глубоких горизонтов приводит к насыщению им вод и далее, в условиях окислительной обстановки, к удалению из раствора в виде гидроксидов и оксидов (рис. 4). При петрографическом изучении пород было зафиксировано вторичное ожелезнение водовмещающих пород до глубины 30 м.

Результаты расчетов коэффициентов водной миграции химических элементов в водах, характеризующие условную скорость выноса химических элементов относительно их содержаний в горной породе, представлены в таблице 7, из которой видно, что с увеличением глубины резко увеличивается миграционная способность кальция. Похожая зависимость, но в менее выраженной форме, проявлена и для натрия. В целом, как указывает С.Л. Шварцев [12], подвижность кальция, магния и натрия уменьшается по мере развития стадийности выветривания, от ранних стадий к поздним. Подвижность кремния остается низкой по всему объему породы.



**Рис. 9.** Корреляция между концентрацией кремния в воде и индексом насыщения кварца и анортита.

**Таблица 7. Подвижность химических элементов в минеральных водах месторождения Нижние Лужки.**

Элемент	Коэффициент водной миграции, K <sub>x</sub>
Ca	45.96
Na	5.8
Fe	3.5
Mg	1.46
Sr	0.057
Si	0.048
Li	0.017
Ni	0.0018
Cr	0.0004
Zn	0.00019
Cu	0.00010
Pb	0.000007

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение месторождения Нижние Лужки позволило определить генезис минеральных вод и сопутствующих газов, а выполненные реконструкции низкотемпературных процессов взаимодействия вода–порода–газ позволили определить основные факторы, определяющие формирование химического состава воды:

1. Месторождение находится в сложных гидро-геологических условиях. Площадь распространения минеральных вод контролируется выходом глубинного углекислого газа в водоносный горизонт. Питание водоносного горизонта минеральных вод происходит за счет атмосферных осадков и контролируется фильтрационными параметрами пород.

2. Данные по содержанию трития в водах района позволяют утверждать, что минеральные воды месторождения имеют период циркуляции более 50 лет, что указывает на низкие фильтрационные характеристики водовмещающих пород.

3. Расчеты коэффициентов водной миграции показали, что в данных геохимических условиях миграционная способность химических элементов убывает в ряду: Ca, Na, Fe и Mg, указывая на низкую степень выветривания водовмещающих пород, что, в свою очередь, было подтверждено петрографическим изучением.

4. Термодинамическими расчетами установлено, что минеральные воды пересыщены кварцем и монтмориллонитом, однако недонасыщены карбонатами и первичными алюмосиликатами. Таким образом, в существенно калий-натриевых породах формируются кальциевые воды с минерализацией до 1.5 г/л. Минерализация вод в таких условиях контролируется, в первую очередь, количеством углекислого газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ\_ГФЕН\_а 10-05-91158 и проекта ДВО 09-III-A-08-411.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчелкин В.И. Отчет о результатах геологической, гидро-геологической и инженерно-геологической съемки масштаба 1: 50000 в 1972–74 гг. Владивосток: ТГФ, 1974.
2. Сойфер В.Н., Горячев В.А., Вакуловский С.М., Катрич И.Ю. Тритиевые исследования природных вод в России. М.: ГЕОС, 2008. 286 с.
3. Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. и др. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 68 с.
4. Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Геохимия Фадеевского месторождения минеральных вод // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 1. С. 83–97.
5. Челноков А.Н., Челнокова Б.И., Дружинина М.В., Алексеенко О.И. Результаты региональной оценки прогнозных ресурсов минеральных вод Приморского края за 1991–94 гг. // Фонды Приморгеолкома, ПГГП Гидрогеологической экспедиции. Владивосток, 1994. 500 с.
6. Челноков А.Н. Подземные минеральные воды Приморского края. Распространение и особенности формирования: Дис.... канд. геол.-минер. наук. Иркутск, 1997. 165 с.
7. Челноков Г.А., Чепкая Н.А. Гидрогеохимическое исследование месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Геология и горное дело в Приморье в прошлом, настоящем и будущем. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 92–93.
8. Челноков Г.А., Харитонов Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
9. Чепкая Н. А., Челноков Г.А., Pekdeger A. Источники и формы миграции микроэлементов в минеральных водах месторождения Нижние Лужки // Бальнеоресурсы Дальнего Востока. Владивосток, 2001. С. 66-73.
10. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
11. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н. и др. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 160 с.
12. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
13. Юшакин Е.П. Отчет по обследованию минеральных источников Приморского края, проведенному в 1961–1966 г. Владивосток, ТГФ, 1968.
14. Chudaev O. V., Chudaeva V.A., Sugimori K. et al. New geochemical data of the high PCO<sub>2</sub> waters of Primorye (Far East, Russia), 2001. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on WRI-10. P. 473–477.

*Рекомендована к печати О.В. Чудаевым*

*N.A. Kharitonova, G.A. Chelnokov, Ye.A. Vakh, V.A. Goryachev*

#### **Geochemistry of Nizhniye Luzhki carbonaceous mineral deposit (Primorye)**

Integrated investigation of the Nizhniye Luzhki spa (Sikhote-Alin, Primorye) made it possible to recognize the main factors controlling the gas-geochemical feature of this spa. It is shown that the spa is located in the complicated geologic and hydrogeologic conditions and spreads over a small area controlled by the inflow of carbon dioxide into water. It is indicated that the waters are of a meteoric origin, and the alimentation of the mineral water aquifer is mainly controlled by the bedrock filtration parameters, and the mineral water circulation period exceeds 50 years. The chemical composition of the waters depends on the rate and degree of water-bedrock-carbon dioxide interaction. The calculations of minerals saturation indexes indicate that the spa is at an early stage of calcium saturation and are undersaturated with both carbonates and aluminosilicates. Ca, Mg, Na and Fe are most mobile elements in these geochemical conditions, which testified to the low degree of the water-bearing rocks weathering.

**Key words:** hydrogeology, mineralization, water-rock interaction, geochemistry, Primorye.