

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

УДК 550.42:550.43

Г.А. ЧЕЛНОКОВ, Н.А. ХАРИТОНОВА, И.В. БРАГИН

**СОСТАВ И ГЕНЕЗИС ГАЗОВ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД
ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ**

Представлены результаты изучения газовой фазы месторождений углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока России. Установлено, что основным компонентом всех изученных проявлений является CO_2 , второстепенными — O_2 , N , Ar и He . Формирование CO_2 по изотопным отношениям $\delta^{13}\text{C}$, и соотношениям $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$, связано с мантийными процессами, а влияние корового компонента является незначительным. Сопоставление с данными по северо-востоку Китая (Удалянчи) и юго-западу Японии (источники о. Шикокку) показало общие закономерности формирования газов в тектонически-активных районах Азии. Однако газовый режим в пределах влияния Сихотэ-Алиня отличается стабильностью состава спонтанных газов, изотопными характеристиками и объемами эмиссии в атмосферу.

Ключевые слова: $\delta^{13}\text{C}$; CO_2 ; природные газы; углекислые минеральные воды.

Изучение состава и происхождения газов подземных вод Дальнего Востока России совпадает со временем открытия и началом эксплуатации минеральных вод с повышенным содержанием CO_2 . Уже в 60-х гг. XX столетия на гидрогеологических картах юг Дальнего Востока России был отмечен как провинция углекислых минеральных вод [1]. В это время была установлена связь месторождений углекислых вод с тектоникой, однако наиболее глубоко вопросы генезиса свободных газов в подземных водах Приморского и Хабаровского краёв изучаются лишь с конца 90-х гг. прошлого столетия. На сегодняшний день данные по составу газов, содержащихся в углекислых водах Дальнего Востока России, не многочисленны и разрозненны.

Авторами проанализированы данные по химическому составу и изотопии спонтанных газов, отобранных на крупнейших месторождениях углекислых минеральных вод Приморского и Хабаровского краёв, которые позволили сделать выводы о генезисе. Проведено сравнение с результатами подобных исследований на объектах Китая и Японии.

Геологические условия

Распространенность углекислых вод в азиатской части России крайне неоднородная, что связано с приуроченностью к областям кайнозойской тектонической и неотектонической активизации (Забайкалье, Восточные Саяны, Тянь-Шань, Сихотэ-Алинь). Большая часть крупных месторождений выявлена на юге Дальнего Востока, в так называемой Приморской области распространения углекислых вод [1] и приурочена к крупной тектонически-активной структуре — Сихотэ-Алинь (рис. 1). В региональном плане наиболее активно дегазация проявлена на западном склоне Сихотэ-Алиня [5], где разведаны крупнейшие месторождения углекислых вод Дальнего Востока России — Шмаковка, Ласточка, Мухен. На восточном склоне известно только одно, но крупное месторождение — Горноводное. Самые незначительные по запасам месторождения углекислых вод расположены в центральной части Сихотэ-Алиня, что указывает на отсутствие хорошо проработанных тектонических структур (Нижние Лужки, Фадеевское). Величина газового фактора (отношение ко-

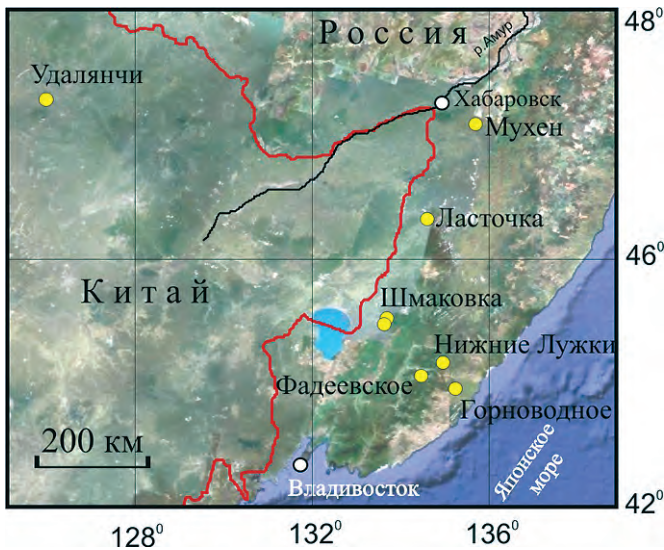


Рис. 1. Обзорная карта района с нанесёнными объектами исследований

личества воды к количеству газа) в пределах влияния Сихотэ-Алиня варьирует от 1 до 50. По имеющимся данным максимальная дегазация проявлена на Мухенском месторождении углекислых вод, где дебит спонтанно выделяющегося CO_2 из одной скважины достигал $562 \text{ м}^3/\text{сут}$. [6]. При таких показателях насыщенности в зонах выходов глубинных тектонических нарушений в приповерхностную

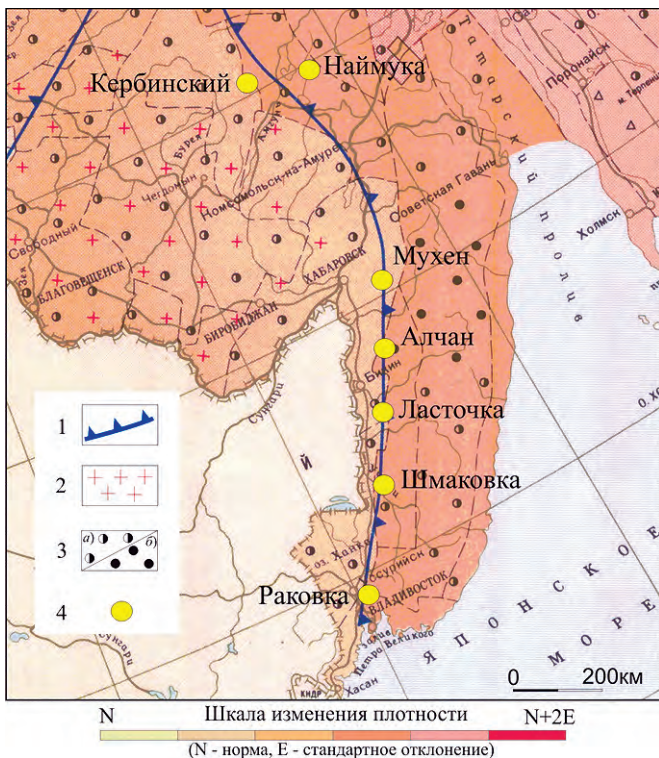


Рис. 2. Расположение крупнейших месторождений углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока на карте плотностной дифференциации мантийно-коровых блоков России [2]: 1 – контур мантийно-корового блока повышенной плотности, 2 – уменьшение плотности коры и мантии, 3 – повышенное нарастание плотностей с глубиной (а – заметное, б – сильное), 4 – месторождение углекислых минеральных вод

водоносную зону повсеместно наблюдается спонтанное выделение газа из воды, а также из почвы.

Геологические условия областей распространения месторождений углекислых вод показывают: 1) отсутствие геологических предпосылок для обоснования органического генезиса углекислоты (известняки, угли и др.) [7]; 2) формирование месторождений углекислых вод контролируется выходами глубинных разломов в приповерхностную зону [5–8]; 3) приуроченность всех проявлений к Сихотэ-Алиньской геосинклинальной области.

На карте плотностной дифференциации мантийно-коровых блоков [2] отчетливо видно, что наиболее крупные месторождения углекислых вод Дальнего Востока России (Шмаковка, Мухен, Ласточка) приурочены к границе изменения плотности мантийно-коровых блоков (рис. 2). Это говорит о том, что крупные месторождения углекислых вод можно считать индикаторами областей разуплотненности земной коры, по которым происходит поступление мантийных газов в приповерхностную зону. Месторождения Горноводное, Нижние Лужки, Фадеевское в свою очередь приурочены к древним вулканамагматическим структурам.

Характеристика газового состава

Пробы для химических и изотопных исследований спонтанно выделяющегося газа отбирались в стеклянные бутылки объёмом 0,1–0,5 л методом вытеснения. Из каждого источника отбиралось три пробы. Газовый анализ выполнялся на хроматографе Кристаллюкс-4000М в лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН, изотопный состав углерода углекислого газа определялся на масс-спектрометре Finnigan MAT-252 (ДВГИ ДВО РАН), VARTANTMAT-250 (ООО «ВНИИГАЗ», Москва) и геохимической лаборатории Мексиканского университета (UNAM, Мехико). Погрешность в определении ^{13}C составила менее 0,5‰.

Химический и изотопный состав спонтанного газа изученных месторождений представлен в таблице. В смеси газов всех рассматриваемых объектов ведущую роль играет CO_2 , второстепенную – азот и кислород. При этом общее содержание углекислого газа в водах составляет от 0,5 до 4 г/л, а рассчитанное парциальное давление составляет 24–133 кПа. Подобное стабильное преобладание CO_2 в составе газовой смеси, наблюдаемое на месторождениях с различными геологическими условиями, косвенно указывает на его глубинное происхождение.

Считается, что спонтанно CO_2 может формироваться тремя способами: 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам; 2) образование CO_2 в процессе метаморфизма карбонатного вещества; 3) выделение CO_2 при разложении органиче-

Состав свободных газов изученных месторождений

Название месторождения, номер скважины/ название участка	Содержание в об. %				$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (CO_2 -газ, PDB)	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$
	CO_2	N_2	O_2	Ar		
Мухен, 30	99,3	0,6	0,1		-3,5	
Мухен, 3	99,2	0,6	0,1		-4,38	
	99,5	0,4	0,09		—	
Ласточка, 546	99,8	0,15	0,5		-6,22, -6,20	
Шмаковка, уч. Медвежий	99,2	0,74	0,1		-4,19*	$4,3 \cdot 10^{10}$
Шмаковка, уч. Авдеевский*	97,9	2,08	0,05	0,015	-8,19*, -6,59	$2,2 \cdot 10^9$
Нижние Лужки, 3	99,9	0,002		0,01	-5,58*	$1,4 \cdot 10^{10}$
Фадеевское, 3	96,7	2,96	0,34	0,08	-5,35	
	98,8	0,99	0,17			
Горноводное, уч. Центральный	97,1	2,59	0,28		-9,9	
	94,7	5,25	0,05	0,02	-5,19*, -6,9*	$1,5 \cdot 10^9$
Горноводное, уч. Южный	99,5	0,48	0,05	—	-5,19*	

Примечание. *данные [7], ** Мао [16]; соотношение $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ рассчитано по данным О.В. Чудаева [7].

ского вещества. Для ответа на вопрос о генезисе углекислого газа используют определение $\delta^{13}\text{C}$ [9—11, 20]. Измеренные величины $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют одной из трёх групп, характеризующих генезис CO_2 : 1) от 0 до +2‰ — метаморфизм карбонатов; 2) от -4 до -8‰ — мантийные газы [11, 14]; 3) от -12 до -26‰ — органическое происхождение углекислоты [13].

Из таблицы следует, что значения $\delta^{13}\text{C}$ для спонтанной CO_2 углекислых вод Сихотэ-Алиня варьируют от -3,5 до -9,9 ‰, что указывает на мантийный источник CO_2 . Похожие результаты получены Мао с соавторами [16], для газов месторождения углекислых вод Удалянчи (Северо-восток Китая) $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2\text{газ})} = -4,53\text{‰} \text{—} -8,77\text{‰}$. В свою очередь определение $\delta^{18}\text{O}$ в составе углекислого газа позволяет установить существовало ли фракционирование изотопов газа при взаимодействии с водой. Полученное значение $\delta^{18}\text{O}$ в углекислом газе Фадеевского месторождения — -23‰ значительно облегчено относительно $\delta^{18}\text{O}$ воды (-15,4 ‰), что говорит об отсутствии длительного взаимодействия кислорода глубинного CO_2 с кислородом воды. Обратная ситуация наблюдается для углекислых вод месторождения Удалянчи. Здесь значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ является даже более утяжеленным (-7,6 — -10,7‰) относительно $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ (-9,5 — -12,0 ‰), что указывает на фракционирование кислорода при взаимодействии H_2O с CO_2 . Полученные изотопные характеристики, тем не менее, не могут полностью ответить на вопрос о формировании CO_2 , так как смешение углерода органических осадков и углерода океанических карбонатов может давать соотношение

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, идентичное с базальтами срединно-океанических хребтов (MORB). Для проверки полученных результатов по $\delta^{13}\text{C}$ были привлечены данные по изотопии гелия из работы О.В. Чудаева [7].

Многими исследователями допускается, что инертные и химически активные газы покидают недра Земли в одинаковой пропорции и сохраняют эти соотношения до выхода в атмосферу [3, 4, 15, 17]. Возможность разделения углерода разного генезиса на основе сравнения соотношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ была предложена Б. Марти и А. Жамбон [17] и развита в некоторых работах [12, 16, 18]. Диаграмма (рис. 3) показывает связь между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и соотношением $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ в газах, а также отображает области, характеризующие их генезис. Несмотря на то, что значения $\delta^{13}\text{C}$ как для востока России, так и для северо-востока Китая [16] или юго-запада Японии [19] колеблются от -3 до -10‰, и характеризуются как мантийные, соотношения $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ имеют существенные отличия как для каждого региона, так и для источника. В настоящее время исследователи не пришли к единому выводу о значениях мантийного соотношения $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$. Б. Марти [17], Я. Карака [15] и другие считают, что это соотношение варьирует от $2 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{10}$. Э.М. Прасолов [3], И.Н. Толстихин [4] расчетный интервал принимается шире от 10^7 до 10^{12} (но с учётом влияния на CO_2 коровых процессов). Таким образом, нижней границей можно считать значение 10^7 , а верхней 10^{10} . Расположение на диаграмме данных по газам Сихотэ-Алиня показывает, что соотношение $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ для свободных газов меньше, чем во всех районах

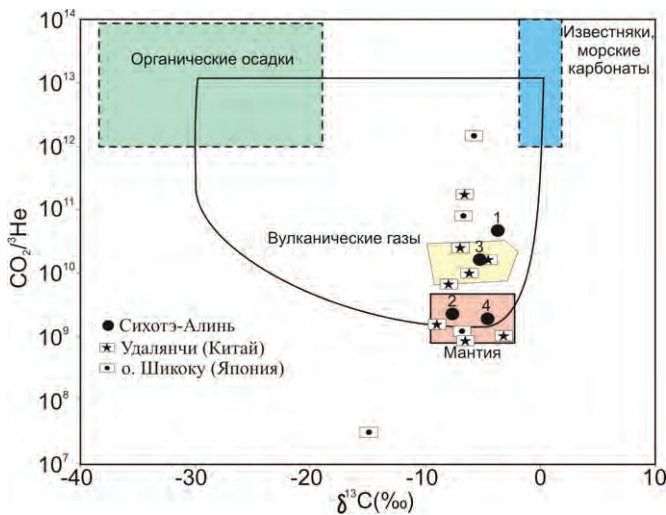


Рис. 3. Диаграмма зависимости соотношений $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ и $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа с нанесёнными областями, характеризующими генезис газов; закрашенные области отражают интервалы неопределённости значений для конкретных полей; опробованные месторождения Сихотэ-Алиня: 1 — Шмаковское (участок Медвежий), 2 — Шмаковское (уч. Авдеевский), 3 — Нижние Лужки, 4 — Горноводное

рассмотренных выше и варьирует от $1,2 \cdot 10^9$ до $4,3 \cdot 10^{10}$. Это подтверждает теорию о мантийном происхождении CO_2 в пределах Сихотэ-Алиня [5, 7, 8] и исключает влияние значительной доли «коровой» составляющей при подъёме газа к поверхности. Сплошные линии на диаграмме, соединяющие тройную систему: органические осадки—известняки—мантия, характеризуют возможность смешения компонентов системы. Так, газы, отобранные на Медвеьем участке Шмаковского месторождения, имеют самые низкие концентрации гелия, но большое содержание углекислого газа, что указывает на заметное влияние земной коры. В тоже время на Авдеевском участке данного место-

рождения гелия намного больше, что говорит о лучшей проработанности глубинных каналов (разломов).

Выводы

Проведенные исследования спонтанных газов, отобранных на месторождениях углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока, позволяют сделать выводы об их составе и генезисе.

1. Основным компонентом газов всех изученных проявлений является CO_2 , второстепенными — кислород, азот, аргон и гелий.

2. Формирование основной газовой составляющей — CO_2 по изотопным отношениям $\delta^{13}\text{C}$ и соотношениям $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$, связано с мантийными процессами. Влияние коровой составляющей фиксируется на месторождениях или участках месторождений, где сложились определённые геологические и тектонические условия (наличие в разрезе карбонатных толщ, глубина и проработанность разломов и др.).

3. На основании полученных данных можно считать, месторождения углекислых вод Дальнего Востока России представляют своеобразные маркеры глубинных каналов, разуплотнений в земной коре, по которым мантийные газы достигают приповерхностной зоны.

4. Сопоставление с данными по северо-востоку Китая (Удаляньчи) и юго-западу Японии (источники о. Шикоку) показывает общие закономерности формирования газов в тектонически-активных районах Азии. Однако структура Сихотэ-Алиня выделяется объёмами газовых эманацій, стабильностью состава газов, а также сходными изотопными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация минеральных вод. М.: Недра, 1964. 167 с.
- Клушин И.Г. Карта плотностной дифференциации мантийно-коровых блоков России, СПб: Роскомнедра, ВСЕГЕИ, 1995.
- Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. Ювенильные газы He , CO_2 , CH_4 : их соотношения и вклад в флюиды земной коры // Геохимия. 1987. №10. С 1406–1414.
- Толстихин И. Н. Изотопная геохимия гелия, аргона и редких газов. Л.: Наука, 1986. 200 с.
- Челноков А.Н. Подземные минеральные воды Приморского края. Распространение и особенности формирования. Дис... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 1997. 165 с.
- Челноков Г.А., Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
- Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
- Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс М, Шанд П. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 160 с.
- Batard F., Baubron J.S., Bosch V., Marce A., Risler J.J. Isotopic identification of a deep origin in French thermomineral waters // Journal of Hydrology. 1982. 1982. V. 56. P. 1–21
- Cornides I., Magmatic carbon dioxide at the crust surface of the Carpatian Basin // J. Geochem. 1993. № 27. P. 241–249.
- Deines P. The carbon and Oxygen Isotopic Composition of carbonates from the Oka Carbonatite Complex. Quebec. Canada // Geochemica et Cosmochimica Acta. 1970. V. 34 (11). P. 1199–1225.
- Doğan T., Sumino H., Nagao K., Notsu K. Release of mantle helium from forearc region of the Southwest Japan arc // Chemical Geology, 2006. 233. P. 235–248
- Hiscock K. M. Hydrogeology: Principles and Practice // Blackwell Publishing, 2005. P. 389.
- Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // Chem. Geol. 1986. V. 57. P. 41–62.
- Kharaka Y., Thordsen J., Evans W, Crustal Fluids: CO_2 of mantle and crustal origins in the San Andreas fault system, California. Balkema // Geochemistry of Earth's Surface. 1999. P. 515–518.
- Mao X., Wang Y., Chudaev O., Xun W. Geochemical Evidence of Gas Sources of CO_2 -rich Cold Springs from Wudalyanchi, Northeast China, Journal of Earth Science. 2009. V. 20, N 6, P. 960–971.

17. Marty B., Jambon A. C/³He in Volatile Fluxes from Solid Earth: Implications for Carbon Geodynamics // *Earth and Planetary Science Letter*. 1987. V. 83. P. 16–26.
18. Sano Y., Marty B. Origine of carbone in Fumarolic Gas from Island Arc. // *Chem. Geol.* 1995. V. 119 (1–4). P. 265–274.
19. Umeda K., Ogawa Y., Asamori K. et al. Aqueous Fluids Derived from a Subducting Slab: Observed High ³He Emanation and Conductive Anomaly in a non-volcanic Region, Kii Peninsula, Southwest Japan // *J. Volcanol. and Geothermal research*. 2006. V. 149 (1–2). P. 47–61.
20. Wexsteen P., Jaffe F.C., Mazar E. Geochemistry of cold CO₂-rich springs of the Scoul-Tarasp region, Low Engadine, Swiss. Alps. // *J. Hydrogeology*. 1988. V. 104, P. 77–92.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
(690022, Россия, Приморский край,
г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока 159;
e-mail: geowater@mail.ru)
Рецензент— Н.Г. Петрова