

УДК 556.314

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРНОВОДНОЕ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, РОССИЯ)

© 2011 г. Н. А. Харитонов, Г. А. Челноков

Учреждение Российской академии наук
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия.

E-mail: tchenat@mail.com

Поступила в редакцию 12.05.2010 г.

Исследовано крупнейшее на восточном склоне Сихотэ-Алиня месторождение углекислых минеральных вод Горноводное. Представленные данные по геологии, гидрогеологии и гидрохимии месторождения в совокупности с изотопными данными водной и газовой фаз месторождения позволили выявить механизм образования холодных углекислых минеральных вод месторождения Горноводное. Установлено, что исходные воды месторождения – метеорные, а их пестрый химический состав обусловлен литолого-геохимическим составом водовмещающих пород, причем переход элементов в воды вызван межфазовыми взаимодействиями в системе вода–газ–порода. Изотопные данные газовой фазы, а также геологические исследования территории свидетельствуют в пользу мантийной природы углекислого газа.

Ключевые слова: гидрогеохимия, минеральные воды, углекислые воды, изотопы.

ВВЕДЕНИЕ

Медицинские специалисты и бальнеологи издавна уделяют большое внимание углекислым минеральным водам как одному из наиболее ярких и интересных типов вод, который является уникальным лечебным природным ресурсом. В пределах бывшего СССР выделяют несколько главных областей распространения углекислых вод: Карпатскую, Кавказскую, Памирскую, Тянь-Шаньскую, Саянскую, Забайкальскую, Приморскую, Сахалинскую, Камчатскую и Чукотскую [1].

По распространенности в пределах Дальнего Востока России углекислые минеральные воды занимают второе место, уступая только термальным источникам. На базе крупных месторождений организованы курорты, санатории, лечебницы и т.д., производится промышленный розлив минеральных вод.

Месторождение углекислых минеральных вод Горноводное – крупнейшее на восточном склоне Сихотэ-Алиня, расположено в Ольгинском районе Приморского края в 60 км от районного центра п. Ольга (рис. 1). Месторождение локализовано в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, в долине небольшой

р. Солонцовая. Месторождение Горноводное имеет очаговую структуру, и в пределах месторождения выделяют четыре взаимосвязанных участка: Центральный, Северный, Южный и Юргановский. По химическому составу минеральные воды месторождения – аналог вод Дарасунского типа, принадлежат к гидрокарбонатным кальциевым, магниевым-кальциевым и натриево-кальциевым водам с повышенным содержанием железа и кремния.

Геолого-гидрогеологические условия месторождения изучаются уже более шестидесяти лет, и в последние годы проведены крупномасштабные буровые и опытно-фильтрационные работы, гидрохимические и бальнеологические исследования, позволившие расшифровать структуру месторождения, выявить закономерности распространения углекислых минеральных вод [3, 5, 6, 11]. Однако комплексных исследований, позволивших определить условия образования и генезис минеральных вод в процессе взаимодействия вода–порода–газ, до сих пор не проводилось. В данной работе представлен весь комплекс данных по геологии, гидрогеологии и гидрохимии месторождения, детально исследуется происхождение водной и газовой фаз, а также приводятся сведения об изменении состава вод в результате взаимодействия в системе вода–порода–газ.

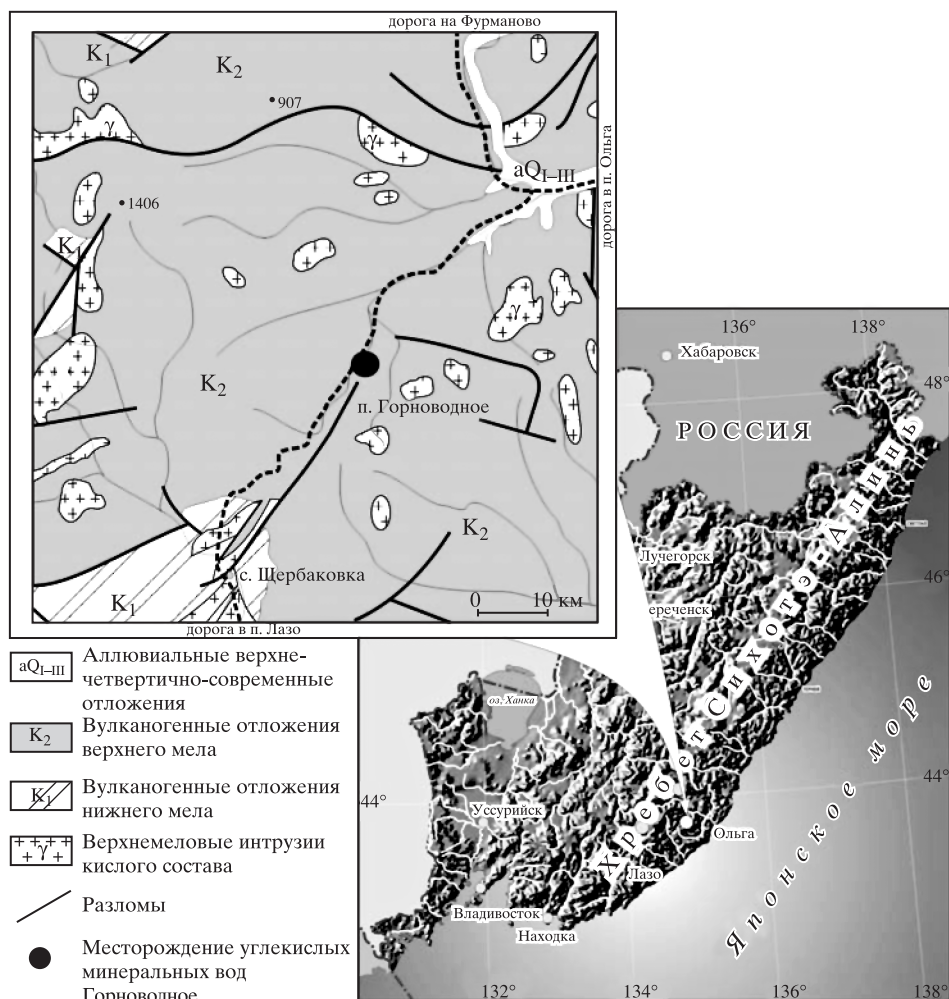


Рис. 1. Местоположение и обзорная геологическая схема месторождения Горноводное.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При исследовании химического состава вод месторождения были использованы аналитические данные, полученные при анализе проб, отобранных в 2004–2008 гг. Кроме того, для сравнения широко использовались литературные данные [6]. Всего было обработано более 100 химических анализов вод по 18 скважинам.

При отборе проб воды нестабильные параметры (рН, Eh, температура, окисляемость) измерялись на месте отбора, там же проводился сокращенный полевой анализ, включающий определения NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , NH_4^+ . Пробы для анализа на катионы фильтровались через целлюлозный фильтр (0.45 мкм) и подкислялись азотной кислотой до рН 2. Пробы для анализа на анионы после фильтрования без подкисления отбирались в полиэтиленовые бутылки, на стабильные изотопы (^{18}O , ^2H) – в стеклянную посуду.

Пробы спонтанно выделяющегося газа отбирались в стеклянные пробирки либо в стеклянные контейнеры, состав газа определялся методом газовой хроматографии. Пробы на изотопный анализ углерода отбирались в устье скважин методом вакуумной дегазации, а подготовка к анализу проводилась методом двойной вакуумной дистилляции. Изотопный состав углерода углекислого газа (^{13}C) определялся на масс-спектрометре в МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

При исследовании детально изучены пробы водовмещающих пород, полученные при бурении скважин на Северном, Центральном и Южном участках. В общей сложности изучено 29 образцов пород с различной глубины. Были выполнены классический химический, спектральный, рентгенофазовый анализ и электронный микрозондовый химический анализы (Jeol, JXA-8100). Основные катионы и микроэлементы также проанализированы с использованием плазменно-оп-

тической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110). Для определения минерального состава и структуры пород применялась световая микроскопия (Amplival).

Моделирование реакции взаимодействия в системе вода–порода, а также расчет индексов насыщения минералов в водах был произведен с использованием программ комплекса Aquachem 5.1 [14].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Впервые выход минеральных вод на поверхность в районе месторождения Горноводное был обнаружен еще в 1902 г., однако целенаправленное гидрогеологическое изучение площади месторождения начато только в сороковые годы XX в. Впоследствии месторождение активно изучалось Е.П. Юшакиным (1963–1964 гг.) и ФГУГП “Приморская гидрогеологическая экспедиция” (1989–1992 гг.) [4]. С 1989 г. на месторождении было пробурено 44 гидрогеологические скважины и выделено четыре участка распространения углекислых вод. Предварительная разведка месторождения проводилась в 1992–1994 гг. и не была закончена, однако в 2000–2002 гг. разведочные работы были продолжены и в 2003 г. подсчитаны суммарные запасы углекислых минеральных вод Горноводного месторождения. Суммарные запасы составили 144 м³/сут по категории В и 672 м³/сут по категории С [3]. Глубина изучения геологического и гидрохимического разреза месторождения Горноводное максимальна для месторождений углекислых вод Приморья и составляет более 300 м. В настоящее время месторождение активно эксплуатируется.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Месторождение расположено в Прибрежной антиклинальной зоне Ольгинского рудного района в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса и приурочено к системе разрывных нарушений северо-западного простирания, так называемой Солонцовой вулcano-магматической структуре (часть Ольгинской вулcano-тектонической структуры). Субмеридиональные и северо-восточные нарушения контролируют долину р. Солонцовая (рис. 2). Вероятно, данные разломы испытали постмагматическую активизацию, что привело к образованию зоны разуплотнения, наблюдаемой вдоль реки [6]. В гидрогеологическом отношении месторождение находится в вул-

каногенной провинции Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива [2].

В пределах месторождения широко распространены пресные и минеральные подземные воды, находящиеся в тесной динамической взаимосвязи (см. рис. 2). Водоносный горизонт аллювиальных верхнечетвертично-современных отложений прослежен по долинам рек. Водовмещающие породы горизонт имеют мощность 7–10 м и представлены песками, гравийниками, галечниками, валунами. Подземные воды водоносной зоны эффузивов приморской серии верхнего мела распространены на всей территории месторождения. Водовмещающие породы мощностью 350 м представлены игнимбридами, туфоловами и туфами кислого состава, туфобрекчиями, прорванными интрузиями гранитов и дайками андезитов, андезито-базальтов, риолитов, риодацитов, гранит-порфиров и фельзитов [5].

Солонцовая вулcano-магматическая структура относится к тектоническим нарушениям северо-западного простирания и проявляется на поверхности куполом центрального типа с двумя основными кольцевыми нарушениями. Внутреннее кольцо разломов имеет диаметр 3,5 км, внешнее – около 10 км. Наиболее раздробленная и мощная – периферическая система разломов. Субмеридиональные и северо-восточные секущие нарушения протяженностью около 15 км контролируют заложение долины р. Солонцовая. Максимальная ширина зоны дробления составляет около 300 м и отмечается в центральной части долины, в районе месторождения. К северу и югу мощность зоны уменьшается до первых метров [3]. Крупное тектоническое нарушение сдвигового характера, секущее Солонцовую кольцевую структуру, сохранило свою активность и служит каналом поступления к поверхности углекислого газа в ослабленных зонах растяжения.

Верхняя трещиноватая зона водовмещающих пород (в долине реки) закальматирована продуктами выщелачивания и разложения вулканического стекла и полевых шпатов. Вследствие этого проницаемость пород в этой части разреза понижена, что приводит к образованию напора подземных вод. При опробовании скважин откачками установлена резкая неоднородность фильтрационных свойств пород, связанная с различной степенью трещиноватости. Максимальной производительностью обладают скважины глубиной более 50 м, вскрывшие зоны трещиноватости, связанные с разломами (5,0–6,2 л/с). Интервал глубин от 15 до 30 м повсеместно представлен относительно водоупорным слоем пород, что и обуславливает

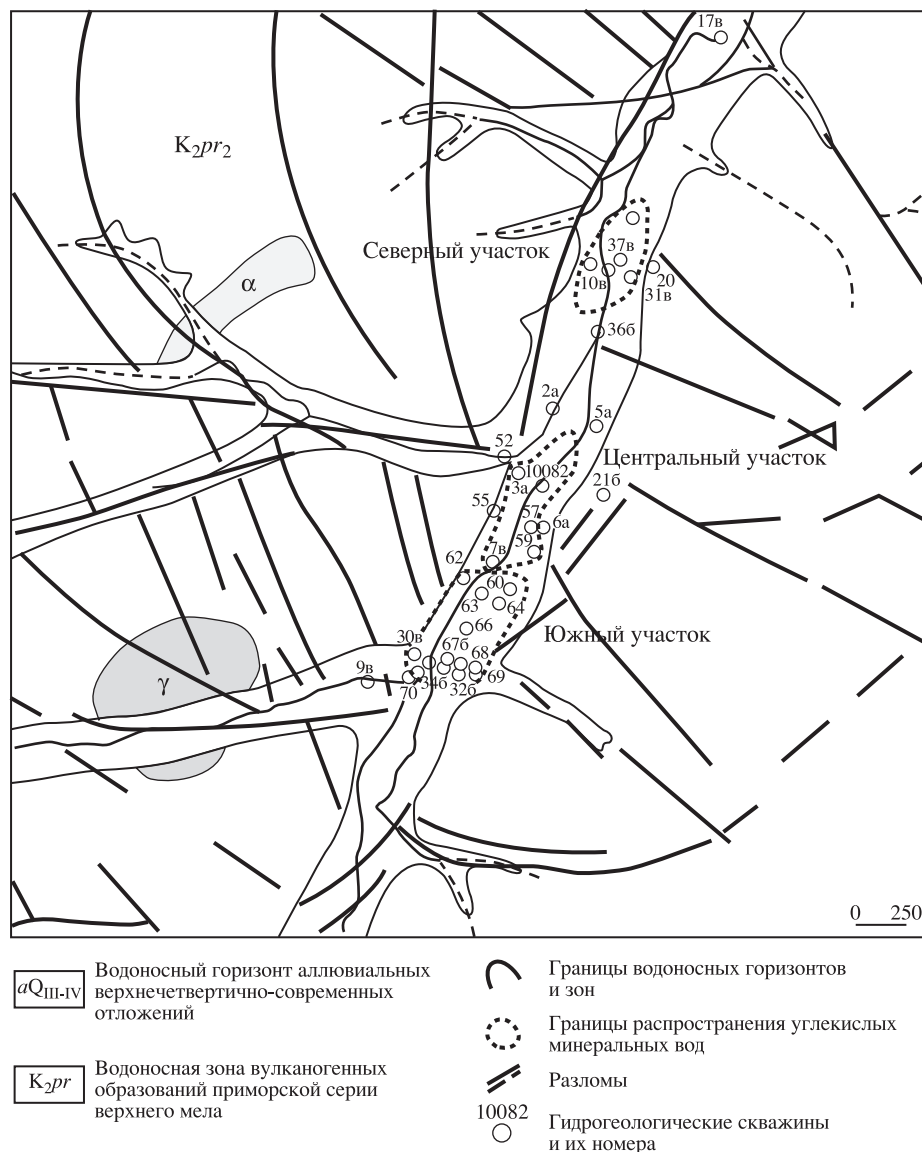


Рис. 2. Гидрогеологическая карта месторождения минеральных вод Горноводное.

отсутствие признаков разгрузки минеральных вод в аллювиальные отложения на большей части территории месторождения. Гидродинамические особенности месторождения связаны с широким распространением зон дробления. Скважины, вскрывающие разломы, имеют аномально высокий дебит, а зоны – высокую по сравнению с окружающими породами проницаемость. Разломы играют роль локальных зон, по которым распространяется влияние понижения при откачках, иногда на значительные расстояния. Понижения при длительных откачках на других участках компенсируются величиной восполнения запасов за счет атмосферных осадков, поверхностных вод, уменьшения скрытой разгрузки минеральных вод.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Поверхностные воды района представлены р. Солонцовая, которая имеет типично горный характер: летом пересыхает, зимой замерзает и, следовательно, в определенной мере наследует черты атмосферных осадков региона (табл. 1). Пресные подземные воды распространены в четвертичных аллювиальных отложениях и эффузивных породах приморской серии верхнего мела. Нами были проанализированы пресные подземные воды из трех скважин, для сравнения мы воспользовались данными по составу этого типа вод, взятыми из работы Чудаева [6]. Проведенные исследования показывают, что пресные

Таблица 1. Химический состав (мг/л) поверхностных и подземных вод месторождения Горноводное

Компонент	Подземные воды														р.Солонцовая	
	пресные воды					минеральные воды										
	Скв. 2а	Скв. 3а	Скв. 20	Колодец*	Источник*	Северный участок	Центральный участок	Южный участок	Юргановский участок	Скв. 8ц	Скв. 8ц*	Скв. 1*	Скв. 37в	Скв. 10082		Скв. 2*
Минерализация	100	105	129	2302	221	1400	1500	2400	2461	2700	2500	1212	118			
T, °C	7.50	7.00	7.20	7.50	7.30	7.50	7.20	7.00	8.00	7.50	7.30	12.00	12.00			
pH	6.80	6.50	6.40	5.94	7.70	6.04	6.54	6.60	—	6.46	6.36	—	6.97			
HCO ₃	47	27.6	34.4	1546	104.5	1158.0	1050	1700.0	1754.0	2020.0	1920.0	752.3	43.2			
Cl	2	1.4	1.2	3.2	1.4	3.5	2.8	3.5	3.5	6.0	3.2	6.9	6.7			
SO ₄	9.8	10.0	9.6	27	28.2	27.2	26.6	26.6	27.1	32.0	32.1	32	4.8			
Ca	14.03	8.00	8.04	421.00	32.90	303.00	379	440.00	417.00	470.00	452.00	118.00	6.05			
Mg	1.22	1.20	2.44	26.80	0.63	17.90	22.00	22.00	25.90	52.00	56.00	5.21	5.20			
Na+K	7.08	6.50	7.34	87.56	15.02	61.03	53.00	93.00	85.59	108.00	113.00	155.88	6.40			
Fe ²⁺	3.12	0.90	1.00	16.60	0.02	12.00	16.00	27.00	25.80	22.00	17.00	88.00	0.30			
H ₂ SiO ₃	24.0	18.0	30.0	77.0	23.0	62.0	72.0	72.0	82.0	92.0	95.0	30.0	15.4			
CO ₂	16.6	17.6	17.6	—	—	—	1700	2460.0	—	2430.0	2570.0	—	26.4			
Al	0.0020	0.0030	0.0010	0.0049	0.004	0.0523	0.117	0.0102	0.0791	0.0820	0.0610	0.0280	0.041			
Li	0.0400	0.0370	0.0420	0.3920	0.068	0.2600	0.253	0.3500	0.3910	0.4200	0.4900	1.7500	0.006			
Be	—	—	—	0.0141	0.000	0.0106	0.010	0.0077	0.0107	0.0100	0.0040	0.0047	—			
Mn	0.1000	0.0990	0.0970	3.3200	0.098	4.140	4.550	2.7500	3.4800	3.6400	5.1300	1.8100	0.010			
Cu	—	—	—	0.0060	0.000	0.0004	—	0.0030	0.0037	0.0010	0.0600	0.0077	0.000			
Mo	—	—	—	0.0045	0.003	—	0.003	0.0020	0.0041	0.0001	0.0020	0.0041	—			
As	—	—	—	0.0040	0.004	0.0029	—	0.0030	0.0032	0.0001	0.0001	0.0032	0.001			
Ni	—	—	—	0.0146	0.002	0.0140	0.004	0.0030	0.0104	0.0008	0.0027	0.0044	0.001			

Таблица 1 (окончание)

Компонент	Подземные воды												р.Солонцовая				
	пресные воды						минеральные воды										
	Скв. 2а	Скв. 3а	Скв. 20	Колодец*	Источник*	Северный участок	Центральный участок	Северный участок	Южный участок	Юргановский участок	Юргановский участок						
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Sr	0.9010	0.8400	0.8700	2.6400	0.916	1.9300	1.620	1.1800	2.6300	1.2700	2.0500	3.1600	0.041				
F	1.1	1.0	-	1.0	1.5	1.1	1.7	1.7	1.1	1.5	1.3	2.1	-				
Cr	-	-	-	0.0020	0.001	0.0014	0.000	0.0040	0.0045	0.0001	0.0040	0.0117	0.001				
Zn	0.0020	0.0009	0.0012	0.0159	0.001	0.0237	0.042	0.1000	0.0147	0.0056	0.0270	0.0050	0.003				
Bг	0.0060	0.0070	0.0060	0.0130	0.008	0.0110	0.009	0.0130	0.0220	0.0001	0.0001	0.0180	0.008				
I	-	-	-	0.0010	0.001	0.0020	0.001	0.0015	0.0002	0.0000	0.0000	0.0030	0.001				
B	-	-	-	0.0120	0.012	0.0120	0.058	0.0500	-	0.0500	0.0010	0.0600	-				
Ва	0.0030	0.0025	0.0029	0.1360	0.003	0.1280	0.012	0.1000	0.1350	0.0150	0.0040	0.2250	0.015				
Cs	-	-	-	0.0136	0.002	0.0117	0.010	0.0130	0.0130	0.0110	0.0107	0.0110	-				
¹⁸ O	-11.1	-11.2	-12.3	-12.2	-12.5	-11.7	-11.5	-11.9	-12.3	-12.2	-11.8	-11.8	-				
D	-97.5	-76.0	-74.6	-84.0	-77.0	-81.0	-81.0	-79.1	-82.4	-80.3	-79.1	-79.1	-				
Триггит, Т.Е.	-	-	-	-	-	-	0.8	0.4	-	-	-	-	10.0				
Глубина изучения, м	-	-	-	-	-	-	50	300	-	300	300	-	-				
Дебит, л/с	-	-	-	-	-	-	5.5	6.2	-	5.0	0.3	-	-				
Ресурсы, м ³ /сут	-	-	-	-	-	-	816.0	-	-	-	-	-	-				
Запасы, м ³ /сут	-	-	-	-	-	-	36.0	37.2	-	70.8	-	-	-				
Начало эксплуатации	-	-	-	-	-	-	1998	1945	-	2003	-	-	-				

* – анализы взяты из работы Чудаева [6]; прочерк – нет данных.

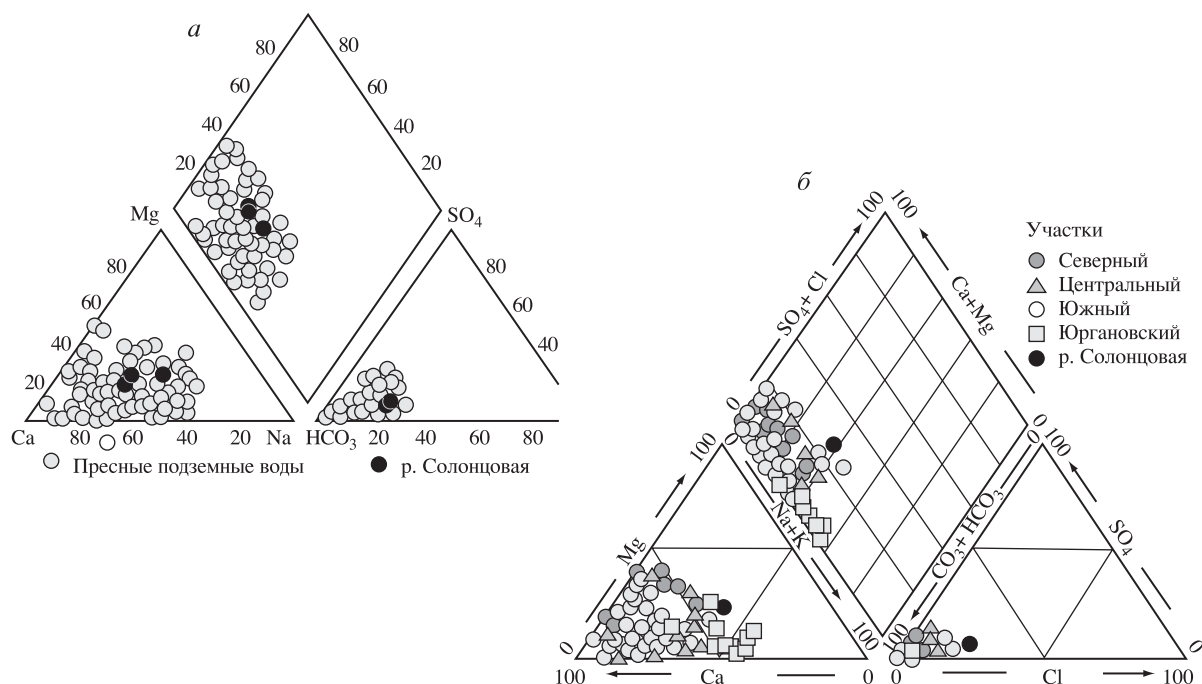


Рис. 3. Соотношение основных ионов в пресных подземных (а), минеральных (б) и поверхностных водах месторождения Горноводное.

подземные воды – холодные (температура в устье составляет 7.5 °С), нейтральные (рН варьирует от 6.50 до 7.30), низкой минерализации – не превышающей 129 мг/л, по катионному составу воды – кальциево-натриевые (см. табл. 1, рис. 1). Сравнение наших данных по пресным подземным водам с уже опубликованными показывает их хорошее соответствие друг другу, несколько особняком стоят физико-химические параметры вод колодца (высокая минерализация до 2302 мг/л, высокое содержание HCO_3 до 1546 мг/л и таких катионов, как кальций, до 421 мг/л и натрия до 87 мг/л). Вероятно, столь высокие содержания катионов и гидрокарбонат-иона вызваны тем фактом, что в колодце происходит разгрузка минеральных углекислых вод и их смешение с пресными водами. Наблюдается незначительное обогащение подземных пресных вод кремниевой кислотой

(до 23 мг/л), а также стронцием и барием в сравнении с поверхностными водами.

Исследование химического состава минеральных вод месторождения показало, что они холодные (температура вод в устье составляет +7.0–7.5 °С), слабокислые (рН 6.0–6.6), со средней минерализацией (не превышающей 2700 мг/л), гидрокарбонатные. В пределах месторождения оконтурены четыре участка (очага) распространения углекислых минеральных вод (рис. 2), химический состав вод которых различается (табл. 1, рис. 3). По катионному составу воды месторождения – кальциевые, магниево-кальциевые, натриево-кальциевые с повышенным содержанием железа (концентрация Fe^{2+} достигает 40 мг/л) и кремния (содержание H_2SiO_3 достигает 130 мг/л). Насыщенность углекислым газом минеральных вод месторождения неоднородна и меняется

Таблица 2. Содержание углекислоты и площадь участков месторождения Горноводное (по данным Челнокова А.Н. и Челнокова Г.А. [3])

Наименование участка	Площадь участка, тыс. м ²	Мощность зоны кальматации, м	Коэффициент водопровод., м ² /сут	HCO_3 максим., мг/л	CO_2 максим., мг/л	Минерализация, мг/л
Северный	210	30	26	1110	2956	1566
Центральный	48	8	39	1531	3118	2461
Южный	350	30	24	2544	3004	2700

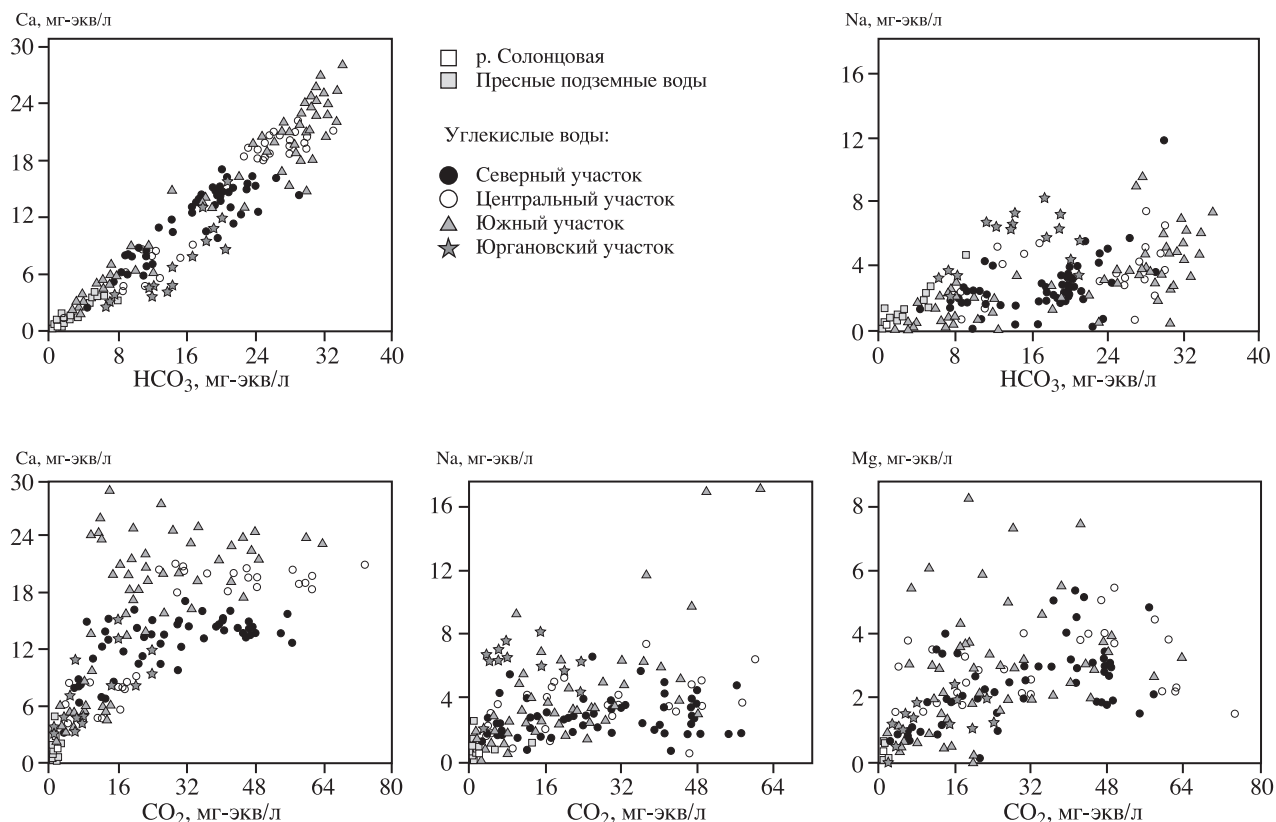


Рис. 4. Зависимость содержания основных ионов в подземных и поверхностных водах месторождения Горноводное.

по отдельным участкам и скважинам (табл. 2), самые высокие значения CO_2 зафиксированы в скважинах Юргановского участка. Минерализация вод также сильно варьируется по участкам: максимальной минерализацией до 2700 мг/л обладают воды на Южном участке, а минимальной, менее 1400 мг/л – на Северном. Среднее положение занимают минеральные воды в центре месторождения. В течение года химический состав минеральных вод постоянен и не зависит от количества атмосферных осадков, минеральные воды имеют достаточно длительный период водообмена. Анализ данных показывает, что возрастание доли гидрокарбонат-иона, ионов натрия и кальция, а также минерализации происходит в направлении от поверхностных вод к подземным пресным и далее к минеральным, достигая наибольших концентраций в минеральных водах Центрального и Южного участков (рис. 4). Все исследованные минеральные воды (см. табл. 1) характеризуются повышенным содержанием лития (до 1.75 мг/л), стронция (до 3.16 мг/л) и марганца (до 9.2 мг/л). На Южном участке отмечаются повышенные содержания железа (до 130 мг/л) и марганца (до 5.13 мг/л).

Для установления корреляционных связей между концентрациями макрокомпонентов в минеральных водах была проведена статистическая обработка результатов химических анализов минеральных вод как в целом по месторождению, так и по отдельным участкам. Анализ результатов показывает, что нет значимых корреляционных связей между компонентами, если рассчитывать их в целом в водах месторождения. Корреляционная зависимость наблюдается только между содержаниями гидрокарбонат-иона и катиона кальция, гидрокарбонат-иона и кремния, а также катионами двухвалентного железа и магния. Однако разделение минеральных вод по участкам опробования при построении корреляционных графиков (см. рис. 4) выявило другую картину: в минеральных водах Северного участка отмечается отчетливая прямая зависимость содержания в водах катионов кальция и натрия от содержания гидрокарбонат-иона и магния от растворенного CO_2 , в то время как в водах Южного участка прослеживается только корреляция между минерализацией и содержанием HCO_3^- , других зависимостей не выявлено.

ГАЗОВАЯ ФАЗА

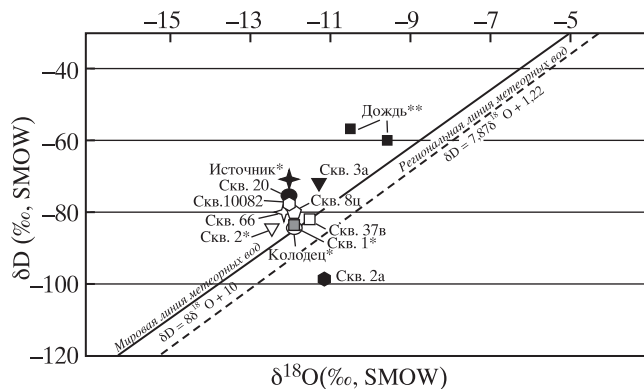


Рис. 5. Соотношение дейтерия и кислорода-18 в подземных водах месторождения Горноводное. * – данные О.В. Чудаева, [6], ** – данные Chudaev et al., [9].

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДНОЙ ФАЗЫ

Для решения вопроса о формировании подземных минеральных и пресных вод использовались стабильные изотопы кислорода и водорода. Результаты измерения приведены в табл. 1 и на рис. 5. Изотопные соотношения $\delta D - \delta^{18}O$ показывают, что исходными водами как для пресных подземных, так и для углекислых минеральных месторождения Горноводное являются метеорные воды. Стоит также отметить, что схожесть изотопного состава двух типов вод подтверждают гидрогеологические наблюдения о том, что воды имеют один генезис и источник питания.

Для определения скорости водообмена подземных вод нами был использован тритиевый метод. Полученные данные свидетельствуют, что поверхностные воды месторождения содержат тритий в пределах регионального фона (10 Т.Е.), а подземные воды месторождения имеют очень низкие концентрации изотопа (0.4–0.8 Т.Е.), т.е. являются водами невысокой скорости водообмена. Кроме того, исключен подток поверхностных вод в подземные горизонты и их перемешивание.

В минеральных водах месторождения содержится значительное количество растворенного углекислого газа (от 1 до 2.1 г/л), а газовый фактор иногда превышает 1. Рассчитанное парциальное давление углекислого газа меняется от 0.3 до 1.8 бар на разных участках. Химический анализ спонтанно выделяющегося газа показал, что основной его компонент – углекислый газ, его содержание варьируется от участка к участку и составляет от 94.75 до 99.51% (табл. 3), остальные газы имеют незначительные содержания – азот до 5.25%, кислород и метан – менее 0.05%. К сожалению, нет количественных данных об объемах поступающего в подземные воды углекислого газа, и о них можно судить только качественно. Косвенным показателем абсолютного объема углекислого газа может служить площадь области распространения минеральных вод (см. табл. 2). Максимальная область насыщенных углекислотой подземных вод отмечена на Южном участке месторождения.

Источник CO_2 исследовался с привлечением данных по изотопии углерода и гелия [6]. Полученные величины изотопов углерода ($-5.19‰$) свидетельствуют о близости значениям $\delta^{13}C$ ($-8 - -4‰$) мантийного углерода [7] и стеклов океанических базальтов ($-9 - -4‰$) [10]. Геологические исследования территории свидетельствуют в пользу мантийной природы углекислого газа, поскольку обнаружены многочисленные разломы северо-западного простирания, на которых часто фиксируется выход углекислого газа.

Используя только изотопные данные по углероду, невозможно точно установить природу углекислого газа, поскольку смешение CO_2 , образующегося при метаморфизме карбонатных пород и при метаморфизме толщ углей (или толщ богатых органическим углеродом), дает значения $\delta^{13}C$, схожие со значениями $\delta^{13}C$ срединно-океанических

Таблица 3. Химический и изотопный состав спонтанно выделяющихся газов на месторождении Горноводное

Место отбора проб	CO ₂ (об.%)	N ₂ (об.%)	CH ₄ (об.%)	O ₂ (об.%)	$\delta^{13}C$ %, PBD*	³ He/ ⁴ He (Ra)*	C ³ He*
Центральный участок	94.75	5.25	<0.001	<0.05	-5.19	6.5	12 · 10 ⁷
Южный участок	99.51	0.48	0.01	0.01			

Анализы газов выполнены в хроматографической лаборатории ЦХЛ “Дальуглеразведка”

*Данные из работы Чудаева с соавторами [8]

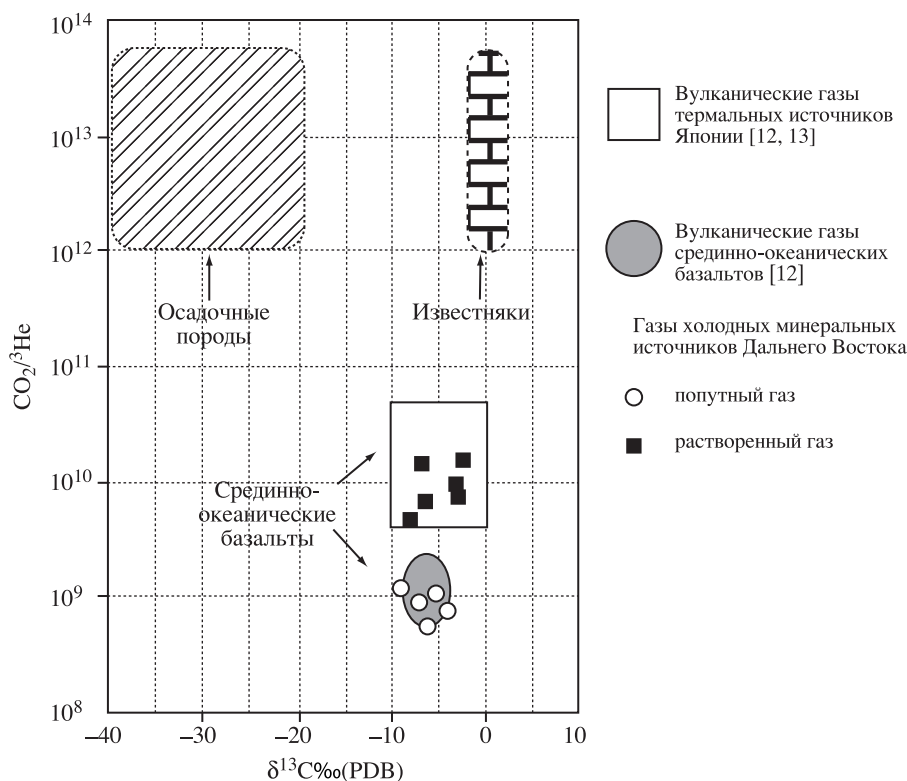


Рис. 6. Корреляция между $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в газовой фазе минеральных углекислых вод Сихотэ-Алиня.

базальтов. Некоторые ученые [12, 13] предложили использовать соотношение ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ и $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ для определения генезиса CO_2 . Диаграмма на рис. 6 иллюстрирует соотношение изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ на некоторых месторождениях Сихотэ-Алиня. Очевидно, что попутный газ всех изученных месторождений холодных углекислых минеральных вод Дальнего Востока попадает в темную область, туда же куда и газ срединно-океанических базальтов. Растворенный газ имеет небольшое различие в соотношении $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ и попадает в серую область, где расположены данные по CO_2 из горячих источников Японии. Таким образом, можно со всей очевидностью заявлять, что CO_2 месторождения Горноводное, так же как и других месторождений Сихотэ-Алиня, имеет мантийное происхождение.

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Минеральный и химический состав водовмещающих пород месторождения Горноводное был изучен на трех участках: Северном, Центральном и Южном. Минеральный состав пород Юргановского участка был установлен благодаря фондовым материалам Приморской гидрогеологической экспедиции. На Северном участке образцы пород

были получены из скв. 10, на Центральном – из скв. 1 и на Южном – из скв. 8ц. Все эти скважины вскрывают горизонт с углекислыми минеральными водами. Также были исследованы образцы пород из скв. 20, которая находится за пределами Северного участка и вскрывает горизонт пресных подземных вод.

Верхняя трещиноватая зона в долине реки закальматирована продуктами выщелачивания и разложения вулканического стекла и полевого шпата. Водовмещающие породы в области распространения углекислых минеральных вод подвержены интенсивному выщелачиванию, что выражается в образовании вторичной пористости, ослаблении прочности пород, преобразовании полевых шпатов и цементирующего пеплового материала эффузивов. Состав водовмещающих пород на участках месторождений не имеет ярких отличий. Незначительные различия в составе как по площади, так и по разрезу локальны и не искажают общей геохимической обстановки на месторождении. В основной массе породы представлены псаммитовыми литокристаллокластическими туфами риолита с вкрапленниками пирита и пирротина (5–7%). Основная масса туфа – пепловая, микролепидогранобластовая, часто перекристаллизована в гидрослюдисто-кварцевый

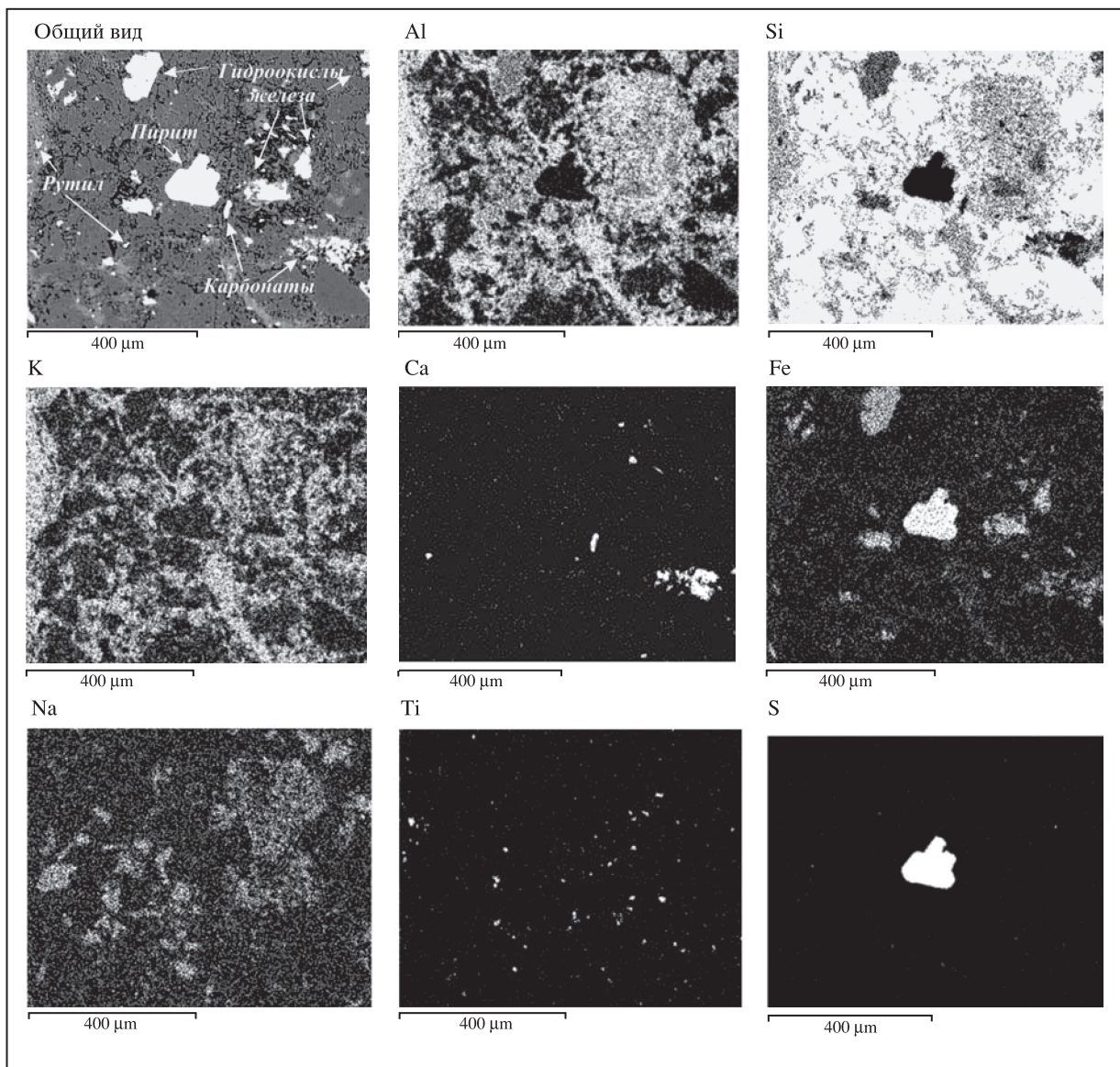


Рис. 7. Общий вид и поэлементная съемка водовмещающих пород месторождения Горноводное, скв. 8ц, Южный участок. Фотографии получены на микрозонде Jeol, JXA-8100.

микрелепидогранобластовый агрегат. Туфы имеют следующий минералогический состав: обломки пород – 45%, плагиоклаз – 20%, кварц – 10%, калиевый полевой шпат – 8%, риолит – 8%. Акцессорные минералы представлены главным образом цирконом, ксенотимом, апатитом, монацитом, лейкоксеном и рутилом, встречаются зерна пирита (рис. 7). Вторичные минералы: серицит – 10–15%, кварц – 20–25%, иллит – 8%, гидроокислы железа – 3%. Размеры обломков от 0.2 до 2.8 мм, в среднем 0.5–1.0 мм. Местами водовмещающие породы карбонатизированы, карбонат образует округлые неправильные зерна (0.1–0.8 мм) по связующей массе. Микрозондовый анализ водо-

вмещающих пород показал, что основная масса сложена главным образом калиевым полевым шпатом и ортоклазом, в то время как натрийсодержащие плагиоклазы присутствуют в незначительном количестве. Образцы пород верхней трещиноватой зоны часто содержат гидроокислы железа и глинистые минералы.

В химическом составе водовмещающих пород преобладает SiO_2 (58–64 вес. %), содержание Al_2O_3 составляет 16–18 вес. %, CaO – 2–4 вес. %, Na_2O – 1.0–2.9 вес. %, MgO – 1.1–2.3 вес. % (табл. 4). Породы содержат значительное количество железа – от 3 до 5 вес. %. В целом по

Таблица 4. Химический состав водовмещающих пород месторождения Горноводное (южный участок)

№ п/п	Глубина отбора, м	Название породы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	Сумма
1	28	Гуфы риолитов	60.47	0.59	17.73	1.64	2.16	0.78	1.40	2.60	1.27	3.56	0.32	0.50	4.44	2.60	100.06
2	29		61.40	0.57	17.70	0.90	2.61	0.60	1.94	2.27	1.12	4.39	0.20	0.30	3.86	2.07	99.93
3	30		61.39	0.50	17.82	1.62	2.15	0.62	1.55	2.34	1.04	3.56	0.32	0.30	4.20	2.10	99.51
4	35		60.57	0.57	17.48	1.30	1.94	0.65	1.10	4.13	1.43	4.15	0.28	0.50	3.00	2.83	99.93
5	41		62.02	0.57	17.52	0.46	2.64	0.77	1.31	2.00	1.59	4.42	0.27	0.10	4.10	2.10	99.87
6	41.5		61.09	0.58	17.45	2.00	1.40	0.63	1.52	2.34	1.13	4.43	0.35	0.30	4.90	1.82	99.94
7	45		61.35	0.57	16.19	0.66	2.66	0.27	2.30	2.68	2.29	3.28	0.22	0.30	4.22	2.88	99.87
8	48		58.13	0.60	17.28	2.08	2.54	0.32	2.02	3.80	2.90	3.48	0.27	0.00	4.01	2.25	99.68
9	49		62.51	0.61	16.19	1.00	2.90	0.14	1.84	2.28	2.47	3.28	0.22	0.20	4.00	2.03	99.67
10	50		63.32	0.59	16.79	1.36	1.97	0.16	1.17	2.22	2.57	3.42	0.10	0.40	3.97	1.70	99.74
11	51		60.20	0.68	17.20	0.00	3.77	0.23	1.98	2.94	2.66	3.33	0.28	0.60	4.17	1.52	99.56
12	60		63.20	0.60	16.81	1.56	1.18	0.16	1.89	2.24	1.68	3.73	0.21	0.50	4.30	1.60	99.66
13	65		63.55	0.67	16.44	0.65	2.12	0.37	2.06	2.19	1.68	3.71	0.20	0.40	4.00	1.71	99.75
14	70		63.72	0.64	17.01	2.22	1.26	0.15	1.86	1.65	1.84	3.78	0.20	0.40	3.63	1.42	99.78
15	75		61.82	0.59	17.19	1.90	2.08	0.22	2.06	2.36	2.50	3.75	0.32	0.40	3.43	1.04	99.66

Таблица 5. Индексы насыщения минералов в водах месторождения Горноводное

Место отбора пробы	Тип воды	Индексы насыщения минералов											
		албит	кальцит	халцедон	гетит	пирит	кварц	сидерит	каолинит	КПШ	монтмо-риллонит	СО ₂	
1	Минеральная	-3.27	-0.29	0.67	4.77	-72.96	1.16	0.27	1.27	-1.68	-0.18	-0.12	
37в	Минеральная	-0.48	0.24	0.74	6.39	-80.81	1.22	0.85	5.38	1.00	4.87	-0.68	
10082	Минеральная	-1.26	0.52	0.74	6.66	-81.64	1.23	1.21	3.19	-0.04	2.34	-0.53	
2	Минеральная	-0.62	0.43	0.74	6.40	-80.40	1.23	1.12	4.71	0.74	4.10	-0.41	
66	Минеральная	-1.12	0.36	0.85	5.82	-77.94	1.34	0.91	3.43	0.46	2.70	-0.22	
8ц	Минеральная	-1.67	0.34	0.86	5.73	-77.98	1.35	0.80	2.23	-0.11	1.32	-0.24	
8ц*	Минеральная	-3.08	-0.52	0.29	6.82	-77.46	0.77	1.40	1.25	-1.61	-0.60	-0.55	
20	Пресная	-5.84	-2.76	0.35	5.22	-79.51	0.84	-1.46	-1.57	-3.63	-4.02	-1.95	
2а	Пресная	-3.96	-1.99	0.24	6.91	-85.55	0.73	-0.43	1.74	-1.79	-0.15	-2.21	
3а	Пресная	-5.62	-2.76	0.14	5.46	-81.02	0.63	-1.49	-0.47	-3.40	-3.00	-2.14	
Источник	Пресная	-1.55	-0.43	0.25	7.08	-101.5	0.73	-1.72	3.96	0.21	2.79	-2.78	
Колодец	Пресная	-3.69	-0.18	0.88	4.53	-71.42	1.37	0.34	-0.87	-2.26	-2.41	0.09	
р. Солонцовая	Пресная	-1.51	-2.17	0.11	8.40	-89.85	0.58	0.45	6.57	0.26	5.38	-2.4	

месторождению водовмещающие породы обогащены Li, Mn, Fe, Zn и Pb, однако концентрация микроэлементов с глубиной значительно варьирует: с глубиной падают содержания Li, Ca, K, Zn, но возрастают – Al, Si, Na, Mg и Fe.

На основе опытно-эксплуатационных откачек были получены гидродинамические характеристики водовмещающих пород [3]. Эффективные фильтрационные параметры продуктивной водоносной зоны на различных участках месторождения имеют близкие значения (см. табл. 2), а коэффициент водопроводимости находится в интервале 24–39 м²/сут. Полученные данные свидетельствуют, что фильтрационная проницаемость водовмещающих пород Горноводненского месторождения зависит главным образом от тектонической раздробленности пород и степени их выветрелости.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для того чтобы разобраться, как формируется химический состав углекислых минеральных вод месторождения Горноводное, необходимо оценить равновесие вод с водовмещающими породами. На основе большого количества данных по химическому составу (более 300 анализов) проведено моделирование их равновесия с водовмещающими горными породами, а также выполнена оценка равновесия вод с минеральными фазами, встречающимися в данных породах и являющимися источниками химических элементов. Результаты моделирования (табл. 5) свидетельствуют, что минеральные воды месторождения находятся в равновесии относительно кальцита или даже слегка им пересыщены (индекс насыщения минерала лежит в пределах –0.5–0.5), пересыщены по отношению к кварцу (индекс насыщения 0.7–1.35), глинистым минералам каолиниту (индекс насыщения 1.25–5.38) и монтмориллониту (индекс насыщения –0.60–4.10), но резко недонасыщены по отношению к основным породообразующим минералам: анортиту (ИН – –7.5 – –7.1), альбиту (ИН – –3.08 – –0.48), калиевому полевому шпату (индекс насыщения –1.68–0.74). Пресные воды месторождения, за исключением воды в колодце, еще сильнее недонасыщены по отношению к основным породообразующим силикатам, а также глинистым минералам. Данные по моделированию индекса насыщения подтверждают предположение о том, что воды из колодца – смесь пресных и минеральных вод.

Анализ полученных данных показывает, что концентраций основных химических элементов в водах месторождения недостаточно для достижения равновесия с первичными алюмосиликатами и, соответственно, формирование химического состава вод на участках происходит за счет взаимодействия метеорной воды с алюмосиликатами водовмещающих пород. Источником как кальция, так и натрия выступают главным образом полевые шпаты, при растворении которых в воду также поступает и кремний, впоследствии осаждающийся в виде новообразованных форм (кварца или халцедона). Поступление углекислого газа по трещинам из глубины меняет рН воды взаимодействующей с породой, с щелочной на более кислую, чем способствует усилению интенсивности воздействия на породы и более сильному их выщелачиванию. Так как количество углекислого газа в минеральных водах находится на грани его растворимости (см. табл. 5), то избыток газа выделяется в виде свободной газовой фазы.

Анализ структуры месторождения показывает, что режим движения воды при откачках скважин месторождения Горноводное обусловлен не столько фильтрационными особенностями водонапорной системы, сколько степенью раскрытости очагов разгрузки. Суть этого фактора – время взаимодействия воды с породой и углекислым газом, которое определяется степенью открытости геологической структуры. В целом по месторождению подземные воды являются водами достаточно долгого времени циркуляции (более 60 лет). Наиболее открыт Центральный участок, здесь кальматация (“закупоривание”) верхней трещиноватой зоны слабее, чем на других участках (см. табл. 2). Кроме того, проведенные исследования показывают, что углекислые минеральные воды участков не имеют гидродинамической связи друг с другом и формируются обособленно, на локальных площадях при взаимодействии водовмещающих пород (туфов) с метеорными водами и углекислым газом. Таким образом, в условиях месторождения Горноводное фильтрационная проницаемость пород зависит главным образом от тектонических условий, а также определяется интенсивностью выветривания в верхней части разреза. Эти данные отражают способность пород пропускать жидкость и могут косвенно указывать на изменение минерализации и химического состава.

Несмотря на тот факт, что минеральные воды месторождения пересыщены по отношению к кальциту, тщательное изучение водовмещающих пород не выявило обилия трещин, заполненных

Таблица 6. Подвижность химических элементов в углекислых минеральных водах месторождения Горноводное

Глубина, м	Коэффициент водной миграции												
	Ca	Na	Mg	Si	Fe	Li	Sr	Al	K	Cu	Mn	Zn	Zr
28	0.79	0.37	0.13	0.0040	0.032	4.33	16.34	0.00026	0.0053	0.0214	0.0258	0.0479	0.0302
29	0.86	1.01	0.15	0.0038	0.038	6.01	21.04	0.00028	0.0049	0.0409	0.0440	0.0423	0.0318
30	0.98	1.26	0.14	0.0037	0.040	7.80	26.66	0.00027	0.0053	0.0306	0.0431	0.0485	0.0313
35	0.94	0.91	0.13	0.0037	0.037	10.00	23.62	0.00027	0.0055	0.0290	0.0419	0.0432	0.0332
41	1.09	2.14	0.15	0.0037	0.039	9.19	13.35	0.00028	0.0056	0.0414	0.0356	0.0333	0.0358
45	0.69	0.38	0.10	0.0039	0.033	6.89	7.09	0.00027	0.0073	0.0431	0.0980	0.0569	0.0374
48	1.12	4.23	0.09	0.0039	0.025	10.66	17.96	0.00026	0.0060	0.0226	0.0777	0.0525	0.0384
49	1.00	0.42	0.10	0.0039	0.030	10.47	11.61	0.00027	0.0074	0.0412	0.1148	0.0771	0.0424
50	1.33	0.41	0.12	0.0037	0.035	15.15	15.61	0.00027	0.0074	0.0212	0.1445	0.0918	0.0432
51	1.00	0.39	0.10	0.0038	0.026	8.31	8.96	0.00025	0.0076	0.0178	0.0984	0.0669	0.0393
60	1.19	0.93	0.12	0.0037	0.034	13.85	17.63	0.00027	0.0070	0.0195	0.1523	0.0785	0.0492
65	1.19	0.95	0.11	0.0037	0.033	11.08	17.77	0.00027	0.0073	0.0216	0.1479	0.0737	0.0442
70	1.25	0.43	0.11	0.0038	0.030	12.40	13.10	0.00025	0.0075	0.0311	0.1169	0.0771	0.0446
75	1.32	0.46	0.11	0.0038	0.030	13.31	13.83	0.00025	0.0078	0.0366	0.1178	0.0825	0.0432

карбонатом, более того, даже в местах выхода минеральных вод травертины не образуются. Отличительный признак разгрузки минеральных вод – образование коллоидов гидроокислов железа, что закономерно, поскольку воды сильно пересыщены к гидроокислам железа (индекс насыщения гетита лежит в пределах 5.5–5.0). Глинистые минералы (каолинит и монтмориллонит) выводят калий и магний из раствора, связывая их.

Процессы вторичного минералообразования в породах Горноводного месторождения хорошо вписываются в общепринятую схему соотношения накапливаемых элементов в воде и концентрируемых вторичными минералами: гидроксиды Fe → гидрослюды → монтмориллонит → кальцит. Выщелачивание не приводит к разрушению структуры породы, а повышает пористость (нижняя часть разреза скважин) или увеличивает глинистость (верхняя часть разреза).

Расчет коэффициента водной миграции позволил оценить подвижность химических элементов относительно друг друга, а также проследить, как она меняется с глубиной. Расчеты показали (табл. 6), что до глубины 75 м подвижность большинства элементов остается постоянной, исключение составляют лишь натрий и свинец. Наименее подвижный элемент для Горноводного месторождения – алюминий, а наиболее подвижные – стронций, литий и бериллий. В целом ряд подвижности элементов выглядит следующим образом: Al > Pb > Si > K > Cu > Zn > Cr >> Mg > Na > Ca > Ni > Be > Li > Sr.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования Горноводного месторождения позволили установить следующее.

1. В геолого-гидрогеологических условиях месторождения минерализация пресных подземных и минеральных вод обусловлена и описывается процессами взаимодействия в системе вода–порода–углекислый газ. Исходные воды имеют метеорное происхождение, а их химический состав подчиняется литолого-геохимическому составу водовмещающих пород. Переход элементов в воды обусловлен межфазовыми взаимодействиями в системе вода–газ–порода.

2. При формировании гидрокарбонатного натриево-кальциевого типа вод гидрокарбонатная составляющая формируется под влиянием избыточного количества углекислого газа глубинного происхождения, доминирующая кальциевая – за счет выщелачивания Са-содержащих плагио-

клавов (анортит), натриевая – выщелачивания альбита. Соответственно происходит увеличение концентрации в минеральных водах кремния и железа.

3. Наиболее важный фактор, определяющий различие состава минеральных вод на участках Горноводного месторождения, – время взаимодействия, т.е. степень открытости системы вода–порода–газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН № 09-3-А-08-411 и 09-III-А-08-413.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.
2. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток: ТГФ, 1988. 40 с.
3. Челноков А.Н., Челноков Г.А. Месторождения углекислых минеральных вод Приморья // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2003. С. 60–69.
4. Челноков Г.А., Харитонов Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
5. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс У.М., Шанд П. Минеральные воды Приморья. Владивосток: Дальнаука, 1999. 163 с.
6. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
7. 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.
8. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Sugimori K. et al. New geochemical data of the high PCO₂ waters of Primorye (Far East Russia) // Proc. 10th Int. Symposium on WRI-10. 2001. P. 473–477.
9. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Velivetskaya T.A., Laptev D. Stable isotopes D and 18O in the atmospheric precipitation of the south Far East of Russia // Regularities of the structure and evolution of geospheres. Proc. VII Int. Interdisciplinary Scientific Symposium and international Geoscience Programme. Vladivostok. 2005. P. 319–322.
10. Marty B., Jambon A., C¹³He in Volatile Fluxes from Solid Earth: Implications for Carbon Geodynamics // *Earth and Planetary Science Letter*. 1987. V. 83. P. 16–26.
11. Shand P., Edmunds W.M. et al. High pCO₂ cold springs of the Primorye region, Eastern Russia // 8th Int. symp.

- of Water-Rock interaction: Abstracts. Vladivostok, 1995. P. 393–396.
12. *Sano Y., Marty B.* Origine of carbone in Fumarolic Gas from Island Arc. // *Chem. Geol.* 1995. V. 119 (1–4). P. 265–274.
13. *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.
14. User's guide AQUACHEM A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Waterloo, 2005. 70 p.

ORIGIN OF THE HIGHLY CARBONACEOUS SPA DEPOSIT GORNOVODNOE (PRIMORSKII KRAI, RUSSIA)

N. A. Kharitonova and G. A. Chelnokov

*Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences
pr. Stoletiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 Russia. E-mail: office@fegi.ru*

The highly carbonaceous spa deposit Gornovodnoe, which is the largest one on the eastern slope of Sikhote-Alin ridge (Primorskii krai, Russia), has been investigated. The presented data on geology, hydrogeology and hydrochemistry along with the isotope data on water and gas phases of deposit allowed revealing the mechanism of this spa formation. It has been found that the Gornovodnoe mineral water is initially of meteoric origin, and its miscellaneous chemical composition depends on lithological and geochemical composition of water-bearing massif; whereas, the transition of elements into water is caused by the interphase interactions in the water-gas-rock system. The isotope data on the gas phase and geological studies in the territory testify to the mantle genesis of carbon dioxide.

Key words: *hydrogeochemistry, mineral water, highly mineralized water, isotopes.*