

ГЕНЕЗИС И ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУХЕН (*Дальний Восток*)

С.Л. Шварцев^{1,2}, Н.А. Харитоновна^{3,4}, О.Е. Лепокурова^{1,2}, Г.А. Челноков⁴

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
634055, Томск, просп. Академический, 4, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

Приведены результаты исследований химического и изотопного составов водной и газовой фаз уникального месторождения холодных углекислых минеральных вод Мухен. Полученные значения $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ и данные по геолого-гидрогеологическому строению территории показывают, что источником водных растворов являются метеорные воды, в то время как углекислый газ имеет глубинный генезис, а каналами поступления газа являются многочисленные региональные тектонические нарушения. Расчеты равновесий в системе вода—порода выявили, что низкоминерализованные воды верхнего горизонта ($\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$) недосыщены по отношению ко всем карбонатным минералам, монтмориллонитам, алюмосиликатам и пересыщены каолинитом, в то время как высокоминерализованные воды нижнего горизонта ($\text{HCO}_3\text{—Na}$) пересыщены кальцитом, доломитом, всеми глинистыми минералами и недосыщены по отношению к основным алюмосиликатам. Разработана концепция формирования углекислых минеральных вод, которая показывает, что длительное взаимодействие в системе вода—порода—углекислый газ и масштабное образование вторичных минералов вызывают высокую минерализацию вод нижнего горизонта (до 14 г/л), их геохимический тип ($\text{HCO}_3\text{—Na}$) и необычный изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ — 25.2 ‰, δD — 69.0 ‰).

Углекислые минеральные воды, химический и изотопный составы, система вода—порода—газ, условия формирования, месторождение Мухен, Хабаровский край.

GENESIS AND EVOLUTION OF HIGH- $p\text{CO}_2$ GROUNDWATERS OF THE MUKHEN spa (*Russian Far East*)

S.L. Shvartsev, N.A. Kharitonova, O.E. Lepokurova, and G.A. Chelnokov

We present the chemical and isotope compositions of the water and gas phases of the unique Mukhen cold high- $p\text{CO}_2$ spa. Estimated $\delta^{18}\text{O}$, δD , and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ values and data on the geology and hydrogeology of the studied area indicate that the source of the groundwaters is meteoric waters, whereas carbon dioxide is of deep genesis and numerous regional faults are gas-feeding channels. Calculations of equilibrium reactions in the water–rock system show that the upper-aquifer waters ($\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$) with low TDS are undersaturated with carbonate minerals, montmorillonites, and aluminosilicates but are oversaturated with kaolinite, whereas the lower-aquifer waters ($\text{HCO}_3\text{—Na}$) with high TDS are oversaturated with calcite, dolomite, and clay minerals but are undersaturated with main aluminosilicates. We propose a new concept of the formation of these groundwaters, demonstrating that the long interaction between rocks and groundwaters in the presence of CO_2 and the considerable deposition of secondary minerals are responsible for the high TDS of the lower-aquifer waters (up to 14 g/L) and their geochemical type ($\text{HCO}_3\text{—Na}$) and unusual isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$ = –25.2 ‰, δD = –69.0 ‰).

High- $p\text{CO}_2$ groundwaters, chemical and isotope compositions, water–rock–gas system, formation conditions, Mukhen spa, Khabarovsk Territory

Южная часть Дальнего Востока России (Приморский и Хабаровский край) богата холодными углекислыми минеральными водами, которые объединяются в Амуро-Уссурийскую область провинции холодных углекислых вод [Гидрогеология..., 1971]. На территории этой провинции обнаружено почти 70 проявлений вод этого типа. Все они приурочены к тектоническим разломам Сихотэ-Алинской склад-

чатой области, но не все до сих пор хорошо изучены. Отличительной чертой углекислых вод территории является существенное преобладание CO_2 в газовой фазе (объем углекислого газа составляет 99 %). Остальные газы (CH_4 , N_2 , O_2 и др.) присутствуют в незначительном количестве. Вопрос о генезисе и механизмах формирования такого типа вод остается открытым. Ранее их генезис связывали с районами проявления молодого вулканизма [Овчинников, 1963], а сами воды считали ювенильными или возрожденными. Но в течение последних 30—50 лет появилось много работ, показавших, что подавляющая масса вод вулканогенных областей имеет метеорное происхождение [Кононов, 1983; Басков, Суриков, 1989; Чудаев, 2003], а многие углекислые воды никак не связаны с вулканизмом [Копылова и др., 2011]. Вопрос о генезисе CO_2 в составе газов таких вод до сих пор остается дискуссионным и «генетически связывается с проявлениями новейшего вулканизма» [Лаврушин, 2012, с. 45].

В этом плане месторождение Мухен представляет особый интерес. Во-первых, оно наиболее соленое из всех известных в Хабаровском крае углекислых вод, так как минерализация воды достигает 14 г/л, во-вторых, содержание углекислого газа составляет 2.8 г/л, в-третьих, в нем выделяются два различных типа по химическому составу углекислых вод, в-четвертых, оно располагается в районе, где вулканическая активность имела место недавно — в плиоцен-нижнечетвертичное время, и, в-пятых, все изученные воды являются холодными с температурой 5—7 °С [Чепкая и др., 2003; Харитоновна и др., 2008].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Месторождение Мухен, открытое В.А. Ярмолюком в 1937 г., находится на юге Хабаровского края, в 100 км восточнее г. Хабаровск (рис. 1). Несмотря на то, что месторождение занимает обширную территорию (более 20 км²), в настоящее время разрабатывается и остается наиболее изученным Пунчинский участок. С 1989 г. на этом участке производился отбор минеральных вод с последующим их розливом и добычей CO_2 . Минеральная мухенская вода бутилируется и поступает в продажу под названием «Хабаровская I» и «Хабаровская III». Воды применяются при болезнях желудочно-кишечного тракта, заболеваниях печени, а наружно — для лечения периферической нервной системы и кожных болезней [Челнокова, 1999]. Аналогом кальциево-магниевого типа воды являются такие известные источники, как Дарасун, Шиванда и Шмаковка. Аналогом более высокоминерализованных натриевых вод являются поляно-квасовские и уцерские воды.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Месторождение приурочено к границе сложного по строению Среднеамурского осадочного бассейна и крупной горно-складчатой системы Сихотэ-Алиня. В геологическом строении района, по данным С.И. Батюкова (1974 г.), принимают участие мезозойские образования фундамента, олигоцен-миоценовые осадочные и вулканические породы, плиоцен-нижнечетвертичные базальтовые покровы, а также четвертичные отложения аллювия [Чудаева и др., 1999; Чепкая и др., 2003; Геодинамика..., 2006; Челноков, Харитоновна, 2008; Харитоновна и др., 2008].

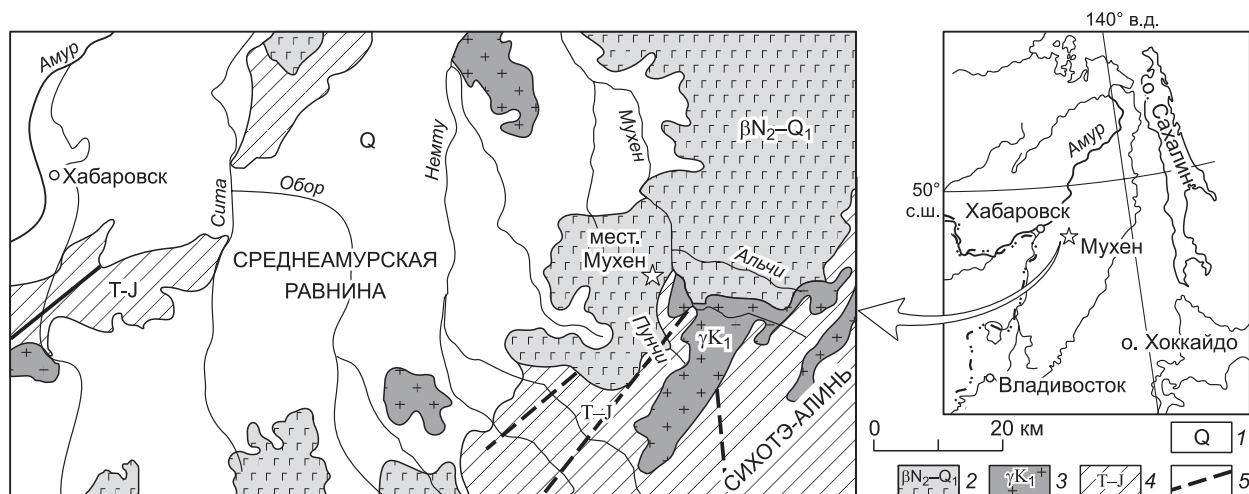


Рис. 1. Местоположение и схема геологического строения [Харитоновна и др., 2008] района месторождения Мухен:

1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — миоцен-четвертичные базальты; 3 — раннемеловые интрузии, гранодиориты, граниты; 4 — триасово-юрские осадочные породы, алеволиты, песчаники; 5 — разломы.

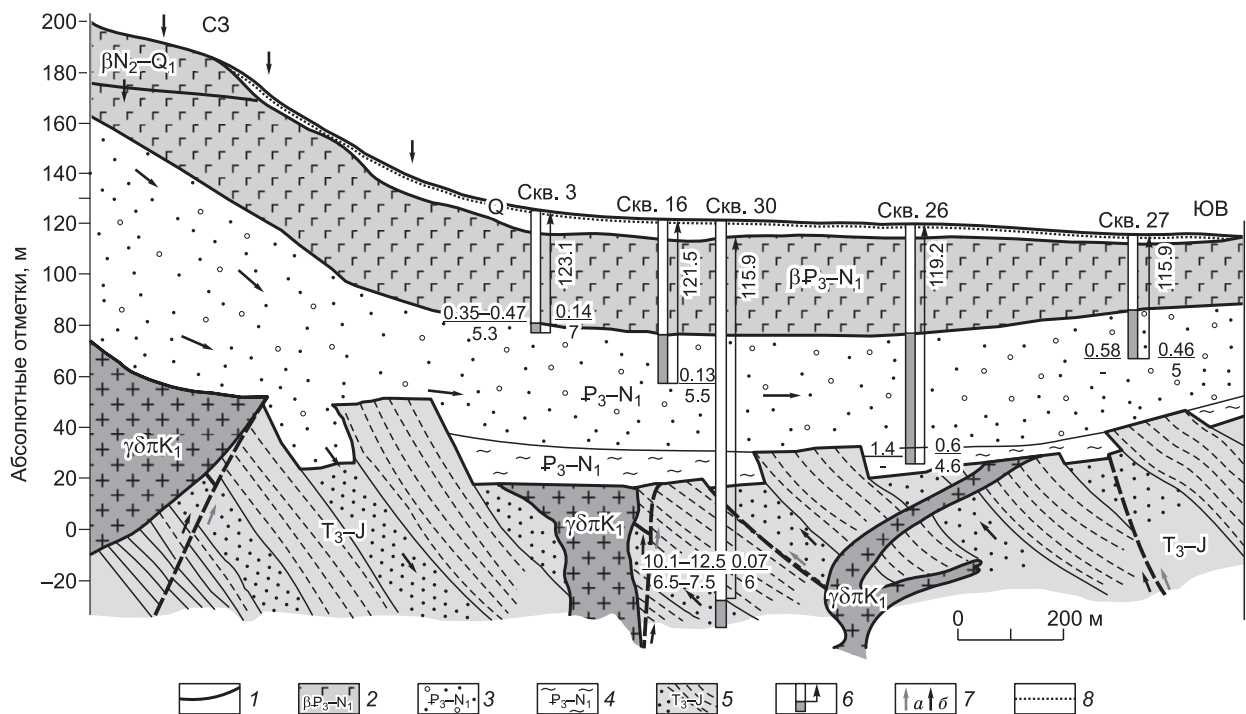


Рис. 2. Схематический гидрогеологический разрез месторождения Мухен (по материалам С.И. Батюкова, 1974 г.):

1 — стратиграфические границы; 2 — олигоцен и миоценовые (β) тела долеритов, базальтов и пемзовых туфобрекчий (водоупор); 3, 4 — олигоцен и миоценовые отложения: 3 — галька, гравий, валуны на песчано-глинистом цементе, 4 — чередование глин, алевролитов, углистых аргиллитов, бурых углей и песков с гравием и галькой (водоупор); 5 — триасово-юрские осадочные породы, чередование алевролитов и песчаников; 6 — скважина, стрелка справа соответствует напору вод, цифры: у стрелки — абсолютная отметка пьезометрического уровня воды, м, слева над чертой — минерализация, г/л, слева под чертой — рН, справа над чертой — дебит, л/сек, справа под чертой — температура вод, °С. Серым цветом показан опробованный интервал глубин; 7 — направление движения углекислого газа (а) и воды (б); 8 — гидроизопьезы первого водоносного горизонта. Остальные усл. обозн. см. на рис. 1.

Мезозойские породы представлены верхнетриасово-юрскими терригенными отложениями фундамента (T_3-J) и верхнемеловыми (K_2) алевролитами и песчаниками. Первые прорваны многочисленными дайками и небольшими телами раннемеловых гранодиорит- и гранит-порфиров. Оligocen-миоценовая (P_3-N_1) толща рыхлых и слабодиагенизированных пород мощностью от 30 до 400 м, сложенная песками, гравийно-щебенистыми и галечными отложениями, содержит пласты бурых углей и тела основных вулканитов, главным образом долеритов, базальтов с участками пемзовых туфобрекчий. На всех перечисленных образованиях залегают покровы олигоцен-миоценовых (βP_3-N_1) базальтов. Это крупные плитообразные тела, сложенные долеритами и стекловатыми базальтами мощностью до 50 м. Преимущественно в верхних частях разреза встречаются туфобрекчии, чаще пемзового типа. От залегающих выше плиоцен-нижнечетвертичных базальтов (βN_2-Q_1) эти вулканиты иногда отделены прослоем рыхлых отложений, а в некоторых местах по ним развиты глинистые коры выветривания. Наиболее молодые базальты распространены на обширных площадях в виде мощных (110—400 м) покровов и занимают все водораздельное пространство района, залегая на мезозойских породах фундамента, а также на рыхлых отложениях и эффузивах олигоцен-миоцена.

На площади месторождения распространены многочисленные зоны тектонических нарушений. Одной из крупнейших таких зон является Пунчинский разлом. Он имеет юго-восточное направление, протягиваясь от западной границы района через руч. Рыбачий до долины р. Мухен под чехлом кайнозойских вулканогенно-осадочных пород. Мощность зоны разлома не менее 150—200 м. Разлом разграничивает олигоцен-миоценовые отложения Среднеамурского осадочного бассейна с мезозоидами Сихотэ-Алиня. Похожий разлом установлен также под руслом р. Алчи. По линиям разломов наблюдаются многочисленные проявления газа. Предполагается, что по этим разломам разгружается углекислый газ, поступающий из более глубоких зон [Чудаева и др., 1999; Чепкая и др., 2003; Челноков, Харитонов, 2008; Харитонов и др., 2008]. Фундамент Среднеамурского бассейна также разбит разломами и представляет систему грабенов и горстов. В свою очередь, базальты, местами крупнопористые, образуют так

Таблица 1. Макрокомпонентный состав, pH и соленость подземных вод месторождения Мухен, мг/л

Дата отбора	pH	Σ	CO ₂	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
Углекислые воды P₃—N₁ отложений, скв. 3											
06.07.1992	5.8	497	—	23	31	19	—	253	8.0	5.4	—
25.11.1992	5.5	541	812	24	35	22	—	296	2.0	12.0	—
09.04.1993	5.6	466	1610	18	29	21	—	244	2.0	2.1	—
02.06.1994	5.9	359	—	17	36	22	—	247	15.2	4.6	—
01.11.1994	5.8	448	—	18	31	26	—	244	5.3	4.7	—
14.07.2005	5.3	350	2800	17	29	20	0.9	229	3.5	1.2	100
Углекислые воды T₃—J отложений, скв. 30											
12.06.1986	7.5	12430	—	3040	160	—	75	8997	12	146	—
27.05.1991	6.5	12207	—	2924	181	130	60	8720	45	144	—
06.07.1992	7.5	12334	955	2384	208	112	86	8845	2	157	30
23.11.1992	6.9	12457	1011	3000	206	94	65	8845	42	162	33
09.04.1993	7.2	12497	2211	3000	201	93	86	8906	8	161	27
02.06.1994	7.3	10720	—	2670	42	153	63	7601	37	119	—
01.11.1994	7.3	10608	—	2571	63	115	68	7643	27	107	—
10.01.1995	6.9	11540	—	2834	168	75	49	8235	20	131	—
06.09.1995	6.7	11324	—	2734	158	95	78	8076	27	125	—
14.07.2005	7.0	10117	1600	2400	113	57	47	7300	3	109	38

Примечание. Σ — сумма ионов, прочерк — отсутствуют данные.

Таблица 2. Микрокомпонентный состав подземных вод месторождения Мухен, мкг/л

Номер скважины	F	Al	B	Fe	Mn	Ba	Sr	Li	Be	Sc	V	Cr
Скв. 3	100	150	160	13500	574	166	316	223	0.6	3	1.4	5
Скв. 30	400	40	66000	800	600	101	295	1900	0.3	1	2.3	3
	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Ag	Cd	Cs	Br	I
Скв. 3	4.0	13	15	20	20	1.2	8	0.3	0.13	2	68	3
Скв. 30	0.3	н.о.	196	1	9	0.6	67	0.4	0.13	21	146	42

Примечание. н.о. — не обнаружен.

называемые «фильтрационные окна», которые позволяют просачивание атмосферных осадков в глубокие горизонты (рис. 2).

Как видно из представленной схемы, непосредственно в пределах месторождения под мощным чехлом базальтов скважинами вскрыты два типа углекислых минеральных вод, залегающих в разных водоносных горизонтах. Первый из них залегают в грубообломочных континентальных отложениях олигоцен-миоценового возраста на глубине около 100 м (скв. 3), которые перекрыты мощным слоем базальтов, выступающих водоупором. Углекислые воды этого горизонта пресные, по составу HCO₃–Ca–Mg, содержание CO₂ достигает 2.8 г/л (табл. 1).

Второй водоносный горизонт вскрыт на глубине около 150 м (скв. 30) и связан с зоной трещиноватости верхнетриасово-юрских отложений, зонами их тектонических нарушений и пластами песчаников. Верхним водоупором для этого горизонта служат погребенные коры выветривания тех же песчано-сланцевых толщ, которые представлены глинами, позже метаморфизованными до сланцевых алевролитов. Мощность коры выветривания составляет 10—20 м. Водообильность этих пород небольшая: дебиты скважин, как правило, не превышают 0.14 л/с. Соленость вод этого горизонта значительно выше и составляет 10—14 г/л, pH = 6.5—7.5, CO₂ = 0.9—2.2 г/л (табл. 2), по составу они HCO₃–Na, т. е. содовые.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение состава минеральных вод и газов проводилось сотрудниками ДВГИ ДВО РАН с 2000 по 2008 г. Нестабильные параметры, такие как температура, цвет, запах, pH, Eh, HCO₃⁻, CO₂, CO₃²⁻, Fe²⁺, Fe³⁺, H₂SiO₃ и др., измерялись непосредственно на месте отбора. Пробы воды фильтровали через мем-

бренные фильтры 0.45 мкм, для анализа катионов подкисляли азотной кислотой. Пробы для анализа на стабильные изотопы не фильтровали и отбирали в стеклянную посуду. Пробы спонтанно выделяющегося газа отбирали в стеклянную посуду методом замещения.

Стационарно пробы изучались в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН. Водные пробы анализировались на макро-, микро- и редкоземельные элементы.

Основные катионы и анионы определяли методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), а микроэлементы анализировали с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS, Agilent 7500c).

Определение химического состава газа осуществлялось хроматографическим методом на приборе «Кристалл 2000М». Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$) определялся на масс-спектрометре VARTANTMAT-250. Результаты измерений приведены в ‰ относительно международного стандарта PDB. Точность определения составляла 0.25 ‰.

Определение стабильных изотопов $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ проводилось в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН в лаборатории стабильных изотопов на масс-спектрометре МИ-1202М. Для определения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в образцах воды использовали высокотемпературный пиролизатор TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany), соединенный с изотопным масс-спектрометром MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany), работающий в режиме непрерывного потока гелия. Погрешность определения δD и $\delta^{18}\text{O}$ (1σ) составляла 1.1 и 0.2 ‰ ($n = 5$) соответственно. Для сравнительных оценок использовано соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ относительно водного стандарта SMOW — среднего значения в морской воде.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Химический состав углекислых пресных вод $\text{P}_3\text{-N}_1$ отложений (скв. 3) и минерализованных вод $\text{T}_3\text{-J}$ отложений (скв. 30) представлен в таблицах 1 и 2.

Углекислые воды верхнего водоносного горизонта (минеральная вода под торговым названием «Хабаровская III») являются холодными ($\sim 5^\circ\text{C}$) и имеют невысокую соленость, всего 0.35—0.54 г/л, $\text{pH} = 5.3\text{—}5.9$, по составу $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, содержание CO_2 достигает 2.8 г/л. По более ранним данным, общая минерализация этих вод 1.7 г/л [Харитонов и др., 2008]. В повышенных концентрациях фиксируются Fe (до 13.5 мг/л), Mn (до 0.6 мг/л), Ba (до 0.2 мг/л) и SiO_2 (до 100 мг/л).

Соленость вод $\text{T}_3\text{-J}$ водоносного горизонта значительно выше и составляет 10.1—12.5 г/л, $\text{pH} = 6.5\text{—}7.5$, $\text{CO}_2 = 0.9\text{—}2.2$ г/л, по составу они $\text{HCO}_3\text{-Na}$, т. е. содовые. По более ранним данным, соленость этих вод достигает 14.3 г/л [Чепкая и др., 2003]. Увеличение минерализации происходит за счет ионов HCO_3^- (до 9 г/л) и Na^+ (до 3 г/л). В повышенных концентрациях относительно вод верхнего водоносного горизонта также фиксируются Cl^- (109—162 мг/л), B (66 мг/л), Li (1.9 мг/л), Cu (0.2 мг/л), Rb (67 мкг/л), Cs (21 мкг/л), Br (146 мкг/л) и I (42 мкг/л). Воды являются холодными ($\sim 7^\circ\text{C}$), разливаются и поступают в продажу под названием «Хабаровская I».

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОД И ГАЗОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Химический и изотопный состав газа представлен в табл. 3. По химическому составу растворенный и свободный газ обеих скважин практически идентичен и является углекислым (99.3—99.7 %), объем примеси остальных газов не превышает 0.7 %. Сопоставление состава газа месторождения Мухен с газом из других месторождений Дальнего Востока с высоким парциальным давлением CO_2 показало их схожесть (см. табл. 3).

Газовый фактор, т. е. отношение объема газа к объему воды, для различных водоносных горизонтов месторождения различен. Для пластово-поровых вод верхнего горизонта ($\text{P}_3\text{-N}_1$) он составляет примерно 3, общая газонасыщенность — средняя и находится в пределах 1.3 л/с, в то время как воды в трещинных коллекторах $\text{T}_3\text{-J}$ горизонта имеют высокую общую газонасыщенность около 6.5 л/с и газовый фактор 32—50. В 90-е годы прошлого столетия попутный газ из скв. 30 утилизировался и использовался для пищевых и технических целей. Рассчитанное нами парциальное давление углекислого газа в воде показывает, что оно составляет 0.24 бар для скв. 3 и 0.47 бара для скв. 30.

Как уже упоминалось выше, вопрос об источнике углекислого газа для всех месторождений углекислых минеральных вод является наиболее дискуссионным, в то время как происхождение второстепенных газов (азот и кислород) не вызывает противоречий. Установлено, что они имеют атмосферное происхождение, а вариации их концентраций связаны с техногенными факторами (эксплуатацией месторождений) [Харитонов, 2013].

Обычно рассматриваются три источника генезиса углекислого газа в водах: 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам; 2) образование CO_2 в процессе метаморфизма карбонатных пород и

Таблица 3. Химический и изотопный состав газов месторождения Мухен, а также других месторождений Приморья и северо-востока Китая

Месторождение	p_{CO_2} , бар	Содержание, об. %				$\delta^{13}C$, ‰ (PDB)	
		CO ₂	N ₂	O ₂	Прочие	Своб. газ	Раств. газ
Мухен, скв. 3	0.24	99.3—99.5	0.39—0.64	0.09—0.12	0.05	-4.4	-4.6
Мухен, скв. 30	0.47	99.4—99.7	0.26—0.60	0.01—0.07	0.10	-3.5	-4.2
Шмаковка	0.62	97.9	0.74	< 0.05	1.29	-4.8	—
Горноводное	0.74	94.7	5.05	< 0.05	0.15	-6.9	-10.8
Ласточка	0.60	99.8	0.15	0.05	—	-6.2	-6.5
Удалянци-02	—	98.0	1.00	0.50	0.50	-6.4	-6.9
Удалянци-03	—	99.0	0.50	< 0.05	0.40	-6.5	-7.1

3) выделение CO₂ при разложении органического вещества. Для решения вопроса о генезисе свободного CO₂ используются изотопные методы анализа — определение значений $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, отношения $^3He/^4He$ и CO₂/ 3He [Wexsteen et al., 1988; Cornides, 1993; Taran, 2009; Лаврушин, 2012; Копылова и др., 2014]. Полученные величины $\delta^{13}C$ как растворенного, так и попутного газа обеих скважин месторождения близки и составляют -3.5...-4.6 ‰ (см. табл. 3). Сопоставление $\delta^{13}C$ в газовой фазе месторождения Мухен с данными $\delta^{13}C$ в газовой составляющей из месторождений углекислых минеральных вод сопредельных территорий показывает, что они хорошо согласуются [Чудаев, 2003]. Данные исследований $^3He/^4He$ и CO₂/ 3He для некоторых месторождений северной и центральной частей Сихотэ-Алиня, а также северо-востока Китая также позволяют наиболее вероятным считать углекислый газ глубинным. Каналами поступления газа являются многочисленные региональные тектонические нарушения.

К сожалению, недостаток данных по отношениям $^3He/^4He$ и CO₂/ 3He в газе месторождения Мухен не позволяет однозначно решить вопрос о генезисе CO₂. С одной стороны, изотопные характеристики CO₂ по $\delta^{13}C$ аналогичны газам верхней мантии (MORB: -8 ‰ < $\delta^{13}C$ < -4 ‰) [Blavoux, Dazy, 1990; Ciekowski et al., 1992], с другой стороны, $\delta^{13}C$ могут быть получены при смешении углерода (CO_{2газ}) органических остатков (-26 ‰ < $\delta^{13}C$ < -12 ‰) и углерода (CO_{2газ}), образующегося при разложении карбонатов (0 ‰ < $\delta^{13}C$ < +2 ‰) [Hiscock, 2005]. Авторы склоняются ко второму варианту, который хорошо обоснован экспериментально. Так, И.Г. Киссин и С.И. Пахомов [1967] показали, что уже при температурах 150—200 °С происходит полное разложение карбонатов. Пока остановимся на том, что источник — глубинный, а коровый или мантийный, покажут дальнейшие исследования.

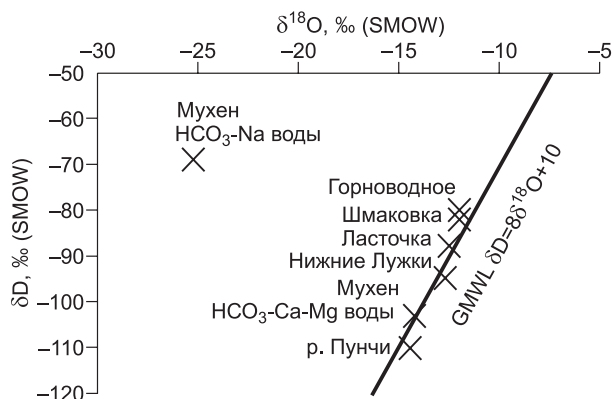
Для выяснения генетического типа исследуемых вод был изучен изотопный состав углекислых вод ($\delta^{18}O$ и δD) двух типов. Как показывают полученные данные, изотопный состав углекислых вод верхнего горизонта очень близок составу изотопов рядом протекающей р. Пунчи и хорошо ложится на мировую линию метеорных вод (GMWL). Последнее характерно и для других углекислых вод Приморья (рис. 3).

Сложнее картина изотопного состава углекислых вод более глубокого горизонта месторождения Мухен (скв. 30). Эти воды обогащены дейтерием, но резко обеднены изотопом ^{18}O . На фоне высокой солености изотопный состав этих вод является уникальным, отличным от других типов углекислых вод этого региона, поэтому эти воды представляют особый интерес.

Такой необычный изотопный состав рассматриваемых вод может быть связан только с процессами взаимодействия инфильтрационных вод с вмещающими горными породами, поскольку известно, что при образовании глинистых минералов при 20 °С они примерно на 27 ‰ обогащаются изотопом ^{18}O и примерно на 30 ‰ обедняются дейтерием относительно воды, участвующей в их формировании [Ферронский, Поляков, 2009].

Чтобы разобраться в механизмах формирования изотопного и химического состава изучаемых вод, мы изучили состав вмещающих отложений [Харитоновна, 2013] и с использованием данных по химическому составу вод рассчитали индексы насыщения их относительно минералов вмещающих пород.

Рис. 3. Изотопный состав углекислых вод месторождения Мухен, р. Пунчи и других углекислых вод Приморья.



РАВНОВЕСИЕ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД С ВМЕЩАЮЩИМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

В литологическом отношении породы верхнетриасово-юрских отложений, являющиеся коллекторами углекислых гидрокарбонатных натриевых вод, представлены песчаниками, алевролитами, глинистыми сланцами и, реже, кремнисто-глинистыми сланцами. Как правило, эти породы осветлены, карбонатизированы, каолинизированы, реже ожелезнены. По трещинам развиваются кварц, карбонаты, сульфиды, монтмориллониты. Часто породы сильно сдавлены и превращены в милониты и тектонические брекчии. Дайки и штокообразные тела гранит-гранодиорит-порфиоров, прорывающие эти породы, на контактах также сильно каолинизированы и карбонатизированы. Породы будинированы, развальцованы, с многочисленными зеркалами скольжения.

Олигоцен-миоценовые породы имеют пестрый литологический состав. Они представлены галькой и гравием с песчано-глинистым заполнителем, глинами, аргиллитами, алевритами. Отложения рыхлые, слабодиагенезированы. Галка и гравий плохо окатанные. Состав галек: кремь, гранит, андезит. Все они, кроме кремнистых, мягкие, каолинизированные. Цвет отложений в верхней части — желтовато-коричневый, в нижней — голубовато-зеленый. Базальты, перекрывающие эти отложения, представлены плотными слаботрещиноватыми разностями (оливиновые и пироксен-оливиновые долериты) темно-серого цвета. Миндалины в базальтах выполнены галлузитом, халцедоном, цеолитами. Подошва толщи базальтов (0.5—1.0 м) обычно осветлена (каолинизация) [Мартьянов, 1999].

Индексы насыщения рассчитали с использованием программного комплекса (ПК) HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты [2002] и сертифицированного в Росатомнадзоре. Данный ПК базируется на методе констант равновесий. В систему вводятся результаты химического анализа воды, включая Eh, температура и pH раствора.

Результаты расчетов приведены в табл. 4 и на рис. 4 и 5. Как показывают полученные данные, в отличие от вод верхнего горизонта, углекислые воды нижнего горизонта равновесны с карбонатами (кальцит, доломит, магнезит) и глинистыми алюмосиликатами (монтмориллонитами разного состава, сепиолитом и иллитом), приближены к равновесию с сидеритом, микроклином и альбитом. В то же время они неравновесны с анортитом, мусковитом, оливином, пироксенами, биотитом, роговыми обманками, эпидотом и многими другими. Следовательно, исследуемые воды растворяют минералы, с

Таблица 4. Значения индексов насыщения углекислых вод с ведущими минералами

Номер скважины	Минералы					
	Алюмосиликатные					
	нефелин	пироксен	амфибол	оливин	роговая обманка	эпидот
Скв. 3	-13	-32	-97	-37	-102	-78
Скв. 30	-6...-4	-18...-13	-36...-16	-25...-19	-41...-9	-38...-19
	Алюмосиликатные					
	биотит	альбит	анортит	микроклин	мусковит	анальцит
Скв. 3	-28	-4	-17	-1.7	-2	-4
Скв. 30	-7...-5	-1—1	-6...-4	-1—1	-2...-1	-1—0
	Алюмосиликатные					
	хлорит	дафнит	Ca-Mt*	Na-Mt	Mg-Mt	K-Mt
Скв. 3	-7	-8	-4	-3	-7	-3
Скв. 30	-4...-3	-8...-5	35—55	14—19	32—43	20—25
	Алюмосиликатные			Карбонатные		
	иллит	каолинит	кальцит	сидерит	доломит	магнезит
Скв. 3	-9	16	-6	-3	-9	-7
Скв. 30	7—13	32—40	2—3	-1...-2	5—9	0—2
	Оксиды			Содовые		Ионная сила раствора
	кварц	гиббсит	гетит	трона	натрон (сода)	
Скв. 3	2	5	3	-130	-130	0.01
Скв. 30	2—3	13—17	5	-100	-110	0.11—0.16

Примечание. Жирным шрифтом выделены положительные значения индекса насыщения (т. е. воды пересыщены минералом).

* Mt — монтмориллонит.

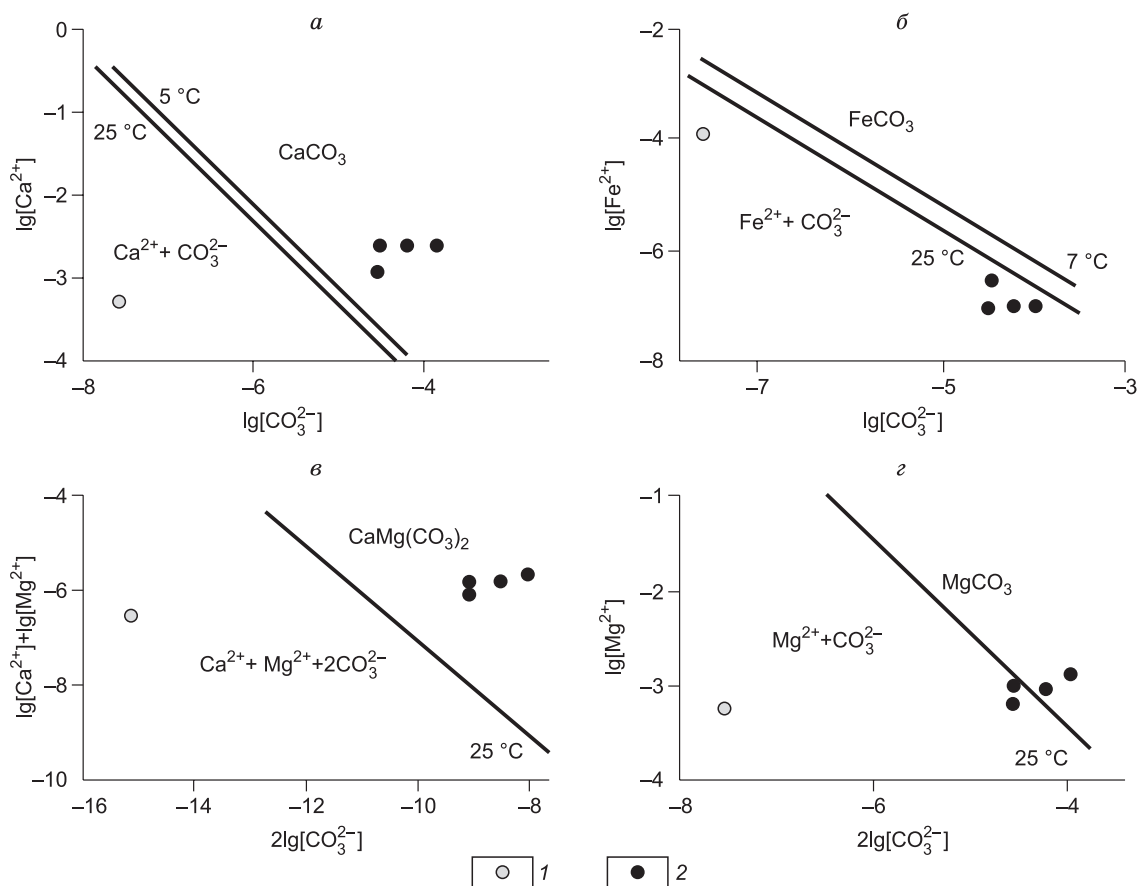


Рис. 4. Равновесие подземных вод с кальцитом (а), сидеритом (б), доломитом (в) и магнезитом (з) при пластовой и стандартной температурах:

1 — углекислые минеральные воды олигоцен-миоценовых отложений; 2 — углекислые минеральные воды верхнетриасово-юрских отложений.

которыми они неравновесны, но формируют те, с которыми равновесны. Изучение химического состава вторичных минералов, развитых во вмещающих породах, подтверждает этот вывод. Взаимодействие это длится давно, поскольку уже сформирована достаточно мощная (до 10 см) зона монтмориллонитов, иллита, каолинита, карбонатов и т.д.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕКИСЛЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУХЕН

Полученные данные позволяют сделать два важных вывода: 1) система углекислые воды—горные породы носит равновесно-неравновесный характер, что позволяет ей геологически долго взаимодействовать, не достигая равновесия с эндогенными алюмосиликатами [Шварцев, 1991, 1998; Shvartsev, 2008], и 2) воды нижнего горизонта в течение длительного времени взаимодействуют с горными породами, поскольку местами достигают равновесия даже с альбитом. Это взаимодействие длится не менее нескольких десятков тысяч лет [Шварцев и др., 2007б]. Такое длительное взаимодействие обеспечило насыщение рассматриваемых вод преимущественно кальцитом и Са-монтмориллонитом, которые образуются по следующей реакции:



Как видно из приведенной реакции, кальций полностью связывается вторичными минералами: кальцитом и монтмориллонитом. Естественно, что растворяются не только алюмосиликаты Са, но и Mg, Fe, K, Na, если раствор к ним ненасыщен, и образуются разные карбонаты, а не только кальцит и разные алюмосиликаты, а глубже и цеолиты. Поэтому углекислые воды нижнего горизонта содержат низкие концентрации Са, Mg, Fe, Si, а высокие только Na и HCO_3^- , которые в этих условиях не встре-

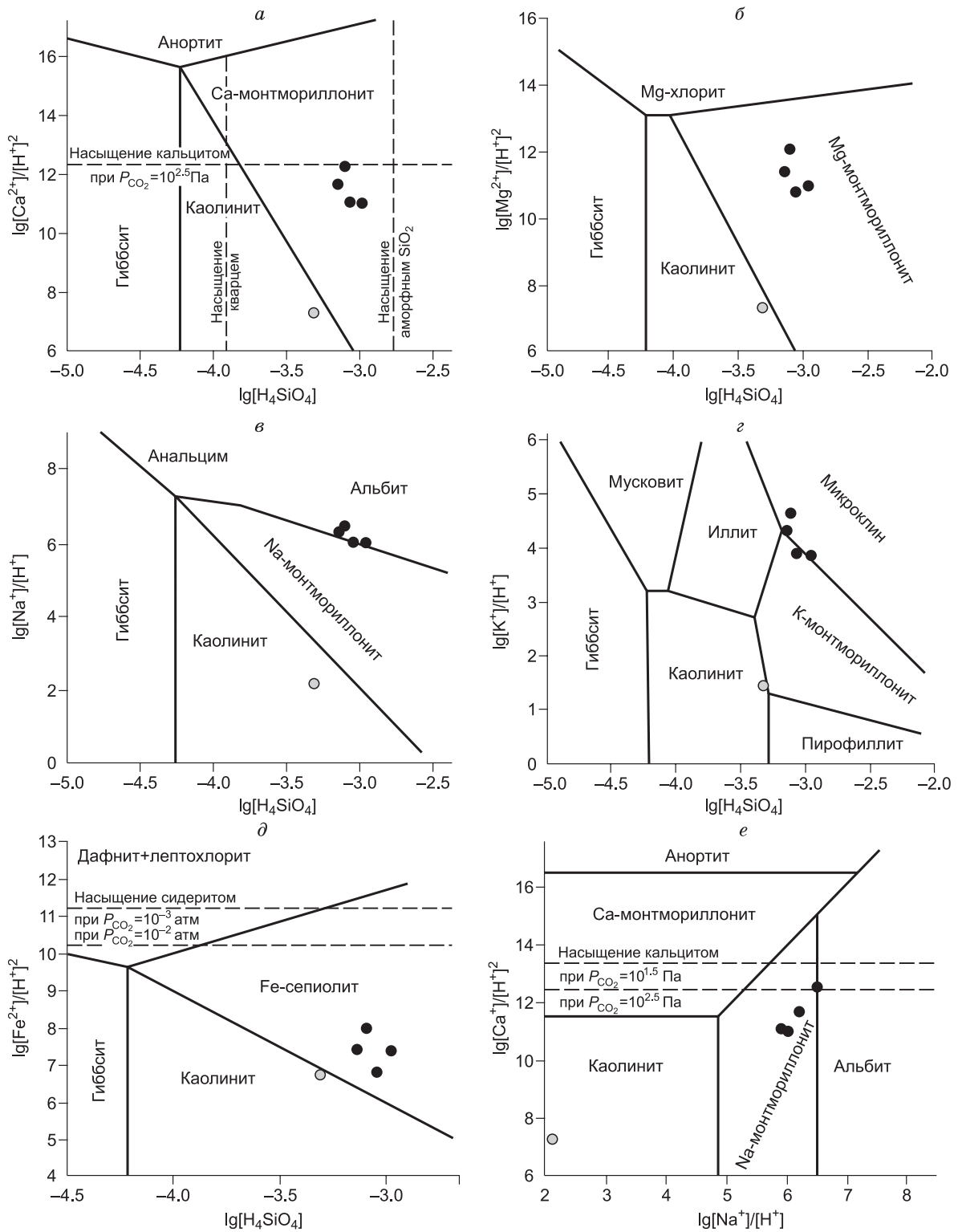


Рис. 5. Диаграмма равновесия кальциевых (а), магниевых (б), натриевых (в), калиевых (г), железосодержащих (д) и кальциево-натриевых при $\lg[H_4SiO_4] = -3.25$ (е) минералов с подземными водами.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

чают на своем пути геохимических барьеров: содовые минералы далеки от насыщения (см. табл. 4), следовательно, соединения этих элементов могут накапливаться в растворе и далее. Итак, высокая соленость углекислых вод HCO_3^- -Na состава — следствие длительного взаимодействия вод с вмещающими породами.

Содовые воды, как показано ранее одним из авторов [Шварцев, 1998], формируются путем растворения алюмосиликатов на этапе, когда подземные воды насыщены к кальциту и Са-монтмориллониту и поэтому являются стадийным образованием в строго направленной эволюции системы вода—эндогенные алюмосиликаты. При этом содовая стадия взаимодействия является далеко не первой [Шварцев, Ван, 2006]. Все это доказывает, что инфильтрационные воды проникают достаточно глубоко и взаимодействуют с горными породами не менее 30 тыс. лет. Невысокие значения их pH объясняются нейтрализующим действием CO_2 по реакции



с последующим связыванием CO_3^{2-} кальцитом [Шварцев и др., 2007а, б].

Приведенная выше реакция (1) и другие подобного типа объясняют и необычный изотопный состав рассматриваемых вод: при растворении эндогенных силикатов и образовании вторичных глинистых минералов и карбонатов происходит фракционирование изотопов кислорода воды, участвующей в этих реакциях. Действительно, если растворяемые водой эндогенные алюмосиликаты характеризуются обычно значением $\delta^{18}\text{O}$, равным 5—8 ‰, то образующие ими монтмориллониты и иллиты — более высоким (15—20 ‰), а пресноводные карбонаты 20—24 ‰, иногда и выше 25—28 ‰ [Ферронский, Поляков, 2009]. Поэтому при взаимодействии воды с эндогенными минералами обычно наблюдается обогащение изотопом ^{18}O не только вторичных минералов, но и воды. Но на более поздних этапах взаимодействия, когда подавляющая часть химических элементов, поступающих в раствор, связывается вторичными минералами, тяжелого изотопа ^{18}O не хватает, и он заимствуется из самой воды и CO_2 по реакции (1) или (3), (4):



Эффект отрицательного кислородного сдвига наблюдали, например, итальянские ученые Г.К. Феррара с соавторами [Ferrara et al., 1965] в термальных водах Тосканы еще в 1965 г., который они объяснили изотопным обменом воды с углекислым газом. Дело в том, что коэффициент изотопного разделения реакции при температуре 25 °C равен 1.04. Это означает, что величина отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в углекислом газе на 4 ‰ превышает эту величину в воде. Реакция изотопного обмена между CO_2 и H_2O протекает легко и быстро. Следовательно, если с самого начала отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в углекислом газе было ниже, чем для воды, в которой находится углекислота, то последняя будет стремиться к обогащению тяжелым кислородом за счет воды. Поэтому содержание ^{18}O в воде будет уменьшаться тем больше, чем меньше отношение между водой и углекислым газом, вступившим в реакцию. Можно предполагать, что и в нашем случае процесс обмена кислородом между углекислотой и водой преобладает над идущим более медленно при низких температурах противоположным по направлению процессом обмена кислородом между водой и алюмосиликатными породами. Такому значительному фракционированию изотопов способствует то обстоятельство, что непрерывно идет образование вторичных карбонатов, которые связывают тяжелый изотоп ^{18}O . К сожалению, изотопный состав карбонатов нами не изучался, но это необходимо сделать. В отличие от тяжелого кислорода, дейтерий не концентрируется в продуктах вторичного минералообразования, а значит он может обогащать воду, что мы и наблюдаем в более глубоких горизонтах месторождения Мухен.

Следовательно, углекислые воды нижнего горизонта — это относительно древние инфильтрационные воды, которые, благодаря низкой проницаемости вмещающих горных пород, длительное время (первые десятки тысяч лет), медленно фильтруясь, взаимодействуют с песчаниками, сланцами, гранодиоритами, долеритами и другими породами на глубинах не более 1 км, о чем говорит их невысокая температура. Основная разгрузка этих вод приурочена к зонам глубинных разломов (Пунчинского и др.). По этим же разломам поступает и углекислый газ из более глубоких горизонтов земной коры (см. рис. 2). Именно длительное взаимодействие в системе вода—порода— CO_2 обеспечило необычно высокую соленость этих вод и их HCO_3^- -Na состав. Длительное взаимодействие в термодинамически равновесно-неравновесной системе привело к масштабному образованию вторичных минералов, среди которых доминируют монтмориллониты разного состава, иллиты и карбонаты Ca и Mg. Все это определило глубокую дифференциацию химических элементов и их изотопного состава в водном растворе относительно горных пород.

При подъеме этих вод к дневной поверхности происходит их частичное смешение с более молодыми и более пресными водами, которые проникают с поверхности земли по другим проницаемым зонам. В результате этого в углекислых водах появляется тритий и другие элементы в небольших количествах. Такое, хотя и незначительное, но неравномерное в течение года смешение приводит к колебанию состава углекислых вод, их отдельных компонентов и солености в целом (см. табл. 1).

В верхнем водоносном горизонте месторождения Мухен такие масштабные процессы фракционирования изотопов не наблюдаются потому, что здесь воды молодые, находятся в водоносном горизонте небольшое время. Поэтому их минерализация низкая, изотопный состав близок к атмосферным осадкам, состав отражает первые стадии взаимодействия с горными породами, углекислый газ не успевает в значительных объемах связываться выпадающими карбонатами. Отсюда и высокие содержания CO_2 .

Как было показано на рис. 3, изотопный состав воды других углекислых месторождений также близок к изотопному составу атмосферных осадков. Только в двух месторождениях — Горноводное и Шмаковка — наблюдается незначительное облегчение изотопов кислорода. Из этого следует вывод, что условия формирования всех этих месторождений подобны тем, которые характерны для верхнего горизонта месторождения Мухен, т. е. это молодые инфильтрационные воды, которые также незначительное время взаимодействуют с горными породами и не успевают значительно менять свой изотопный состав и соленость.

Из сказанного становится очевидным, что месторождение Мухен действительно является уникальным и исключительным. Уникальность его состоит в том, что геологические условия этого региона определили возможность проникновения атмосферных осадков на относительно значительную глубину, а значит и их длительное по сравнению с другими месторождениями взаимодействие с горными породами и углекислым газом, что послужило причиной роста солености воды и масштабного фракционирования изотопов кислорода и водорода, хотя и в меньшей степени.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Подземные воды месторождения Мухен нижнего и верхнего горизонтов по генезису относятся к инфильтрационным. Но воды верхнего горизонта являются молодыми и взаимодействуют с горными породами относительно небольшое время (вероятно, первые тысячи лет). В отличие от них, воды нижнего горизонта получили возможность проникать в недра на глубину не менее 1 км и длительное время (десятки тысяч лет) взаимодействовать с вмещающими горными породами.

2. Такое продолжительное взаимодействие обеспечило их содовый характер и высокую (до 14 г/л) соленость, насыщение кальцитом, глинистыми минералами и даже цеолитами, которые сформировались в значительных объемах. Это, в свою очередь, определило масштабное взаимодействие воды с углекислым газом и привело к значительному фракционированию изотопов воды, особенно тяжелого кислорода, который в больших количествах связывался кальцитом, что привело к редкому явлению — обеднению подземных вод этим изотопом (эффект отрицательного кислородного сдвига).

3. Углекислый газ, по нашему мнению, имеет глубинный, но необязательно мантийный генезис. Скорее, это продукт разложения карбонатов, которое протекает уже при температурах 150—200 °С. Образующийся CO_2 попадает в зоны тектонических нарушений, по системе которых поднимается к поверхности земли.

4. Углекислые минеральные воды месторождения Мухен могут быть сформированы вне связи с магматическими процессами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-05-00171, 14-05-00243, 15-35-50436).

ЛИТЕРАТУРА

Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. Л., Недра, 1989, 245 с.

Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. Томск. политех. ун-та, 2002, т. 305, вып. 6, с. 348—365.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток, Дальнаука, 2006, кн. 1, 572 с.

Гидрогеология СССР. Том XXIII. Хабаровский край и Амурская область. Дальневосточное территориальное геологическое управление / Ред. Н.А. Маринов. М., Недра, 1971, 514 с.

Киссин И.Г., Пахомов С.И. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах // Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 2, с. 451—454.

Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М., Наука, 1983, 216 с.

Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г., Шварцев С.Л. Химический состав и генезис углекислых минеральных вод месторождения Терсинское (Кузбасс) // ДАН, 2011, т. 436, № 6, с. 804—808.

Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Аракчаа К.Д., Хвашевская А.А. Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (северо-восток Тувы) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (11), с. 1635—1648.

Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М., ГЕОС, 2012, 348 с.

Мартынов Ю.А. Геохимия базальтов активных континентальных окраин и зрелых островных дуг на примере Северо-Западной Пацифики. Владивосток, Дальнаука, 1999, 203 с.

Овчинников А.М. Минеральные воды. 2-е изд. М., Гостеолтехиздат, 1963, 375 с.

Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М., Научный мир, 2009, 632 с.

Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии: происхождение и эволюция: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Томск, ТПУ, 2013, 46 с.

Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Кулаков В.В., Зыкин Н.Н. Геохимия минеральных вод и газов месторождения Мухен (Хабаровский край) // Тихоокеанская геология, 2008, № 6, с. 82—92.

Челноков Г.А., Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. Владивосток, Дальнаука, 2008, 165 с.

Челнокова Б.И. Минеральные воды юга Дальнего Востока // Минеральные воды юга Дальнего Востока. Владивосток, 1999, с. 22—121.

Чепкая (Харитоновна) Н.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В. Генезис холодных минеральных углекислых вод месторождения Мухен (Дальний Восток России) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. Владивосток, Дальнаука, 2003, с. 69—82.

Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток, Дальнаука, 2003, 216 с.

Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс М., Шанд П. Минеральные воды Приморья. Владивосток, Дальнаука, 1999, 160 с.

Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991 (12), с. 16—50.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М., Недра, 1998, 367 с.

Шварцев С.Л., Ван Я. Геохимия содовых вод межгорного бассейна Датун, провинция Шаньси, Северо-Западный Китай // Геохимия, 2006, № 10, с. 1097—1109.

Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Копылова Ю.Г. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири // Геология и геофизика, 2007а, т. 48 (8), с. 852—861.

Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007б, т. 2, 389 с.

Blavoux V., Dazy J. Caractérisation d'une province à CO₂ dans le bassin du Sud-Est de la France // Hydrogéologie, 1990, v. 4, p. 241—252.

Ciezkowski W., Groning M., Lesniak P.M., Weise S.M., Zuber A. Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, Poland, inferred from isotope, chemical and noble gas data // J. Hydrol., 1992, v. 140, p. 89—117.

Cornides I. Magmatic carbon dioxide at the crust surface in the Carpathian Basin // Geochim. J., 1993, № 27, p. 241—249.

Ferrara G.C., Gonfiantini R., Panichi G. La composizione isotopica della vapore di alcuni soffioni di Larderello e della acqua di alcune sorgenti e moffete della Toscana // Atti Soc. Tosc. Sci. Natur., 1965, v. 15, p. 113—140.

Hiscock K. Hydrogeology principles and practice. Malden, Oxford, Carlton, Blackwell Publishing, 2005, 389 p.

Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochim. Int., 2008, v. 46, № 13, p. 1285—1398.

Taran Y.A. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka—Kuril subduction zone // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, v. 73, № 4, p. 1067—1094.

Wexsteen P., Jaffé F.C., Mazor E. Geochemistry of cold CO₂-rich springs of the Scuol-Tarasp region, Lower Engadine, Swiss Alps // J. Hydrol., 1988, v. 104, p. 77—92.