

УДК 556.3; 556.366

Н.А. Харитонов¹, Л.А. Лямина², Г.А. Челноков³, И.В. Брагин⁴,
А.А. Карабцов⁵, И.А. Тарасенко⁶, Х. Накамура⁷, Х. Ивамори⁸

ХИМИЧЕСКИЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУЛЬДУР (ЕАО, Россия)

ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия, 159

Геологический институт РАН, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7

Геологическая служба Японии, Национальный институт передовых индустриальных наук и технологий;

Японское агентство по морским наукам и технологиям в области науки о Земле, 135-0064, префектура Токио,
Кото-ку, Аоми, 2-3-26

Геологическая служба Японии, Национальный институт передовых индустриальных наук и технологий;

Департамент наук о Земле и планетах, Токийский технологический институт; Отдел материаловедения Земли
и планет, 100-8921, префектура Токио, Чиеда-ку, Касумигасеки, 1-3-1

Институт по исследованию землетрясений, Токийский университет, Япония, 113-0033, префектура Токио,
специальный район Бункё, Хонго, 7-3-1

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, GSP-1, 119991, Moscow, Leninskiye Gory, 1

Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, 690022, Prospect 100-letya, 159, Russian Federation

Geological institute RAS, Moscow, 119017, Pyzhevsky lane, 7

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology;

Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Tokyo, 135-0064, Koto-ku, Aomi, 2-3-26

Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 100-8921, Chiyoda-ku, Kasumigaseki, 1-3-1

Earthquake Research Institute, the University of Tokyo, Tokyo, 113-0033, Bunkyo-ku, Hongo, 7-3-1

Представлены результаты гидрогеохимического исследования низкоминерализованных термальных вод месторождения Кульдур (Еврейская АО, Россия). Отличительные черты этих вод — достаточно высокая температура (73 °С), низкая минерализация (до 0,38 г/л) и щелочная среда (рН 9). Самый распространенный катион — натрий, а анион — гидрокарбонат. Воды обогащены фтором, кремнием, алюминием, вольфрамом, молибденом и рядом других анионогенных элементов. Приведены детальные характеристики химического и минерального состава водовмещающих (интрузивных) пород и выявлены источники основных солевых компонентов в водах. Исследования попутных газов показывают, что основной компонент газовой фазы (N₂) имеет преимущественно атмосферный генезис, в то время как CH₄ и CO₂ — биогенные. Аргон и кислород также имеют воздушное происхождение, гелий преимущественно радиогенно-коровый. Изотопные характеристики кислорода и водорода в водной фазе свидетельствуют, что воды, несомненно, метеогенные с длительным периодом циркуляции. Установлено, что термальные воды месторождения формируются в результате проникновения метеорных вод на глубину 4 км, прогреваясь при этом до 100 °С. Растворенные химические компоненты, составляющие солевую фазу, поступают при растворении коренных пород, однако поскольку циркуляция вод происходит в массивах скальных труднорастворимых гранитоидов, то, соответственно, минерализация вод остается низкой.

Ключевые слова: азотные термальные воды, изотопы, РЗЭ, месторождение Кульдур, геотермометры, система вода—порода.

The article presents the results of the hydrogeochemical study of thermal groundwaters from the Kuldur spa (Jewish Autonomous Region, Russia). The main characteristics of these groundwaters are high temperature (73 °C), low TDS (up to 0,38 g/l), and alkaline (pH 9). The

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, профессор, докт. геол.-минер. н.; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, лаборатория геохимии гипергенных процессов, гл. науч. с.; e-mail: tchenat@mail.ru

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, аспирантка; e-mail: lyamina-96@list.ru

³ ГИН РАН, лаборатория тепломассопереноса, вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: geowater@mail.ru

⁴ ДВГИ ДВО РАН, лаборатория геохимии гипергенных процессов, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: bragin_ivan@mail.ru

⁵ ДВГИ ДВО РАН, лаборатория рентгеновских методов исследования, вед. науч. с., руководитель лаборатории, канд. геол.-минер. н.; e-mail: karabzov@fegi.ru

⁶ ДВГИ ДВО РАН, зам. директора по научной работе, докт. геол.-минер. н.; e-mail: tarasenko_irina@mail.ru

⁷ Геологическая служба Японии, Национальный институт передовых индустриальных наук и технологий; Японское агентство по морским наукам и технологиям в области наук о Земле; Токио; e-mail: hitomi-nakamura@geo.titech.ac.jp

⁸ Институт по исследованию землетрясений, Токийский университет; профессор; e-mail: hiwamori@eri.u-tokyo.ac.jp

dominated cation is sodium, and the anion is hydrocarbonate. Water is enriched with fluorine, silicon, aluminum, tungsten, molybdenum, and some other anionic elements. This study provides detailed data on the chemical and mineral composition of host rocks and sources of solutes. Isotopic data from bubbling gases show that the main component of the gas phase (N_2) comes from an atmogenic source, while CH_4 and CO_2 are biogenic. Argon and oxygen are also derived from air, while helium is predominantly radiogenic. The δD and $\delta^{18}O$ in the aqueous phase indicate the undoubtedly meteoric genesis of groundwater with an extended circulation period. Our results suggest that the studied groundwaters are results of the penetration of meteoric waters to 4 km depth and heating up to 100 °C. The solutes come to aquifer via the dissolution of rocks, but since groundwater circulates within the poorly soluble rock (granitoids), respectively, the water TDS remains low.

Key words: nitrogen thermal waters, isotopes, REE, Kuldur spa, geothermometers, water-rock interaction.

Введение. Химический и изотопный состав термальных подземных вод обусловлен преимущественно геологией и тектоническим строением района их циркуляции [Барабанов, Дислер, 1968; Пиннекер, 1977; Лаврушин, 2012; Chelnokov et al., 2019]. Для формирования геотерм необходимы обширные трещинные системы, которые способствуют как глубокому проникновению метеорных вод, так и облегчают поступление глубинных флюидов в верхние горизонты земной коры.

Низкоминерализованные азотные щелочные термальные воды составляют крупную группу минеральных вод и активно используются в бальнеологических целях. В настоящее время в Российской Федерации на базе азотных терм функционирует более 20 курортов и санаториев. Эти воды используются для наружного применения при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, опорно-двигательного аппарата, периферической нервной системы, гинекологических, кожных и некоторых эндокринных заболеваниях. Интерес к этому типу минеральных вод проявляли исследователи начиная с начала XX в., и первым крупным исследованием в этой области считается работа «Термы и газы Тянь-Шаня» под редакцией Н.Н. Славянова [1938]. Крупная обобщающая работа по азотным термам СССР опубликована в 1968 г. [Барабанов, Дислер, 1968]. В течение последних 20 лет интерес к азотным термам не ослабевал, были проведены детальные исследования подобных вод во многих областях Евразии: на Тянь-Шане и Памире [Демонина и др., 2017; Киреева и др., 2020], в Кавказском регионе [Лаврушин, 2012], на Алтае и в Туве [Рычкова, 2009; Шестакова, Гусева, 2018], в Саянах [Барышников, Елисеев, 2012], Прибайкалье [Замана, 2012; Плюнин и др., 2012; Шварцев и др., 2015], Приамурье [Кулаков, 2014; Компаниченко, Потурай, 2015; Кулаков, Сидоренко, 2017], Хабаровском крае [Челноков и др., 2019], Приморье [Bragin et al. 2016; Chelnokov et al., 2019], на Камчатке [Bragin et al., 2018] и Курилах [Bragin et al., 2019].

В настоящее время многие вопросы генезиса и гидрогеологических условий проявления низкоминерализованных азотных терм рассмотрены в научной литературе, однако проблемы формирования их ресурсов и эволюции химического состава

все еще актуальны и дискуссионны. Не полностью решен вопрос о происхождении микрокомпонентного состава этих вод, не изучен их изотопный состав, много вопросов возникает при оценке глубины их циркуляции, не установлена единая гидрогеологическая модель их формирования и т.д.

Рассмотрим результаты исследования химического и изотопного состава природных вод и газа, а также геохимических и петрографических особенностей водовмещающих толщ месторождения азотных термальных вод Кульдур, наиболее значимого и известного курорта в Приамурье. На основании комплексного подхода был выявлен генезис водной и газовой фаз месторождения, определена глубина циркуляции исследуемых терм и оценен масштаб взаимодействия с водовмещающими толщами.

Материалы и методы исследований. Объект исследований — Кульдурское месторождение азотных слабоминерализованных щелочных термальных вод, расположенное на территории Облученского района Еврейской автономной области во внутриконтинентальной части Дальнего Востока, в одноименном поселке (рис. 1). Воды месторождения представляют собой одно из трех наиболее значимых термопроявлений Буреинско-Охотской области и приурочены к Кульдурско-Быссинской термальной линии, которая вытянута в субмеридиональном направлении и имеет протяженность 370 км [Кулаков, 2014].

В основу работы положены результаты полевых исследований (2014–2015 и 2018–2019 гг.). выполнен комплекс геологических, гидрогеологических и гидрохимических исследований. Нестабильные параметры (pH, Eh, HCO_3^- , температура, электропроводность) измеряли непосредственно на месте отбора проб, воду фильтровали через мембранные фильтры 0,45 мкм. Пробы воды на содержание трития отбирали в стеклянные бутылки объемом 1,5 л. Были отобраны пробы термальных вод из 5 скважин (1-87, 2-87, 3-87, 3 и 5), а также из поверхностных вод р. Кульдур возле термальной площадки и в 10 км выше по течению реки.

Водные пробы проанализированы на макро- и микроэлементы в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы определяли

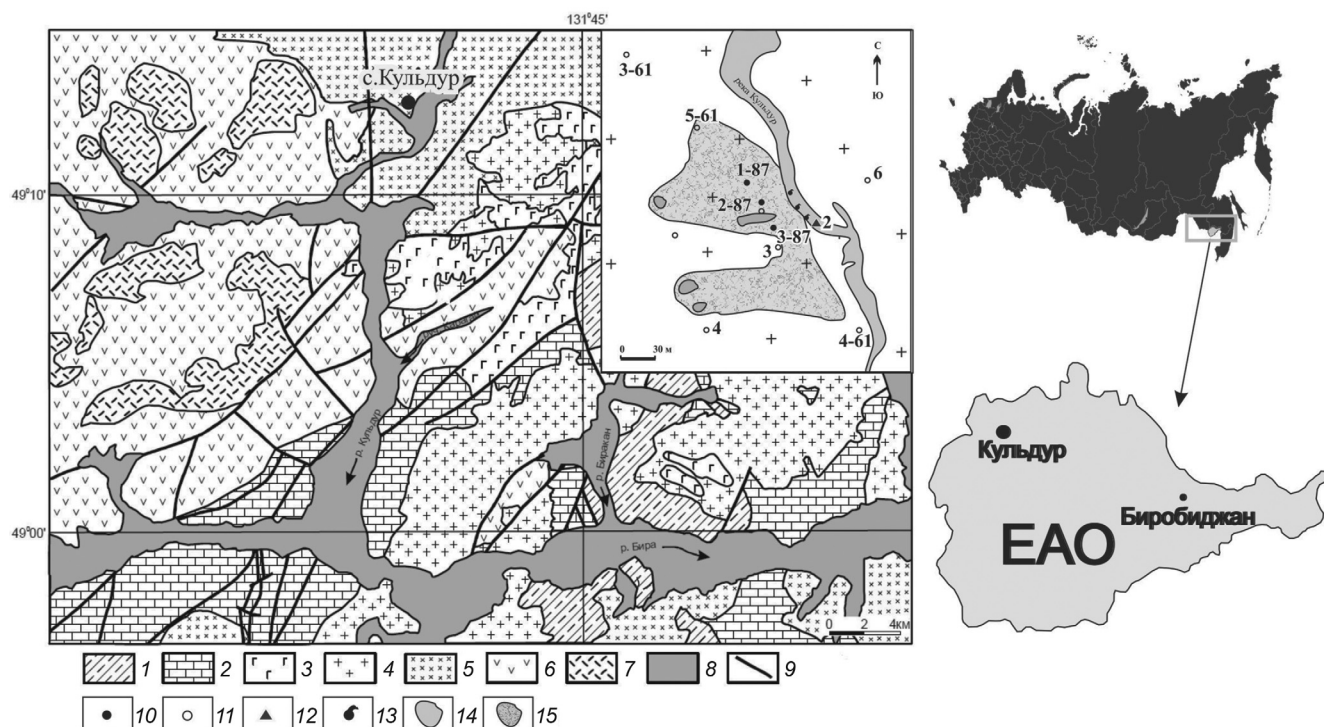


Рис. 1. Местоположение объекта исследования, геологическое строение, по [Бучко, Сорокин, 2013] с изменениями авторов и схема геотермального поля месторождения минеральных вод Кульдур, по [Кулаков, 2014]: 1 — рифейские песчаники, алевролиты, доломиты, известняки хинганской серии; 2 — нижнекембрийские доломиты, известняки, алевролиты, кремнисто-глинистые и глинистые сланцы, хинганской серии; 3 — габбро, лейкогаббро биробиджанского комплекса; 4 — граниты биробиджанского комплекса; 5 — гранитоиды позднепалеозойского тымро-бурейского комплекса; 6 — раннемеловые андезиты, андезибазальты; 7 — позднемеловые субвулканические риолиты, риодациты, дациты; 8 — кайнозойские рыхлые отложения; 9 — тектонические нарушения; 10 — действующие скважины; 11 — разведочные скважины; 12 — точка опробования поверхностных вод; 13 — разгрузка термальных вод в р. Кульдур; 14 — район циркуляции подземных вод с температурой 60–70 °C на глубине 50–100 м; 15 — район распространения термальных вод с температурой >70 °C

методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), а органический углерод — методом ИК-детектирования на анализаторе TOC-V («Shimadzu», Япония). Микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS Agilent 7500 и 7500 с). Точность определения микрокомпонентов составляла не менее 5% RSD. Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) не фильтровали, отбирали в стеклянную посуду. Изотопный анализ кислорода и водорода воды выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН в лаборатории стабильных изотопов. Воспроизводимость результатов составила в среднем $\pm 0,1$ и $\pm 0,3\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ соответственно.

Пробы газа отбирали в несколько емкостей, предназначенных для разных видов аналитических исследований. Состав свободного газа исследован на хроматографе «Кристалл 5000.2» в ГИН РАН. Изотопный состав газовой фазы $\delta^{13}\text{C}_{\text{газ}}$ в CO_2 и CH_4 определен в МГУ имени Ломоносова, $\delta^{15}\text{N}_{\text{газ}}$ — в ВСЕГЕИ, а $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, ^{84}Kr , ^{132}Xe — геологической службой Японии в Национальном институте переработки отходов индустриальных наук и технологий.

Образцы твердой фазы (водовмещающие породы и вторичные осадки) исследованы ру-

тинными и современными методами исследования — рентгеновскими методами (дифрактометр XRD «MiniFlex II» («Rigaku»)), на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6490LV» с ЭДС «INCA Energy», X-max и ВДС «INCA Wave» и двухлучевом сканирующем электронном микроскопе «Tescan Lyra 3 XMN+EDS Aztec X-Max 80 Standart».

Природные условия объекта исследования. Гидрография района. Речная сеть в районе исследований представлена бассейном горной р. Кульдур, берущей начало на южных склонах хр. Малый Хинган. Общая протяженность реки составляет 64 км, а общая площадь водосбора — 1110 км². Долина реки хорошо разработана, склоны достаточно крутые и залесенные. На территории месторождения ширина русла 7–9 м, глубина не более 0,8 м. Дно русла каменисто-галечное. Скорость течения составляет 2–3 м/с, среднегодовой расход 2,5 м³/с.

Рельеф местности представлен низко- и средневысотными горами (до 850 м), принадлежащими к Хингано-Бурейской горной системе. В целом для территории характерны четко выраженные водоразделы, крутые склоны и глубокие корытообразные долины с плоскими днищами в низовьях рек. Относительные превышения водоразделов над днищами долин колеблются от 100 до 500 м.

Геологическое строение территории весьма сложное, поскольку здесь представлены следы складчатости различных эпох и выявлены наложенные интрузивные процессы. Область исследования находится на границе сочленения Малохинганского блока Буреинского массива и Сихотэ-Алинской складчатой системы (рис. 1), здесь широко распространены интенсивно дислоцированные и неравномерно метаморфизованные терригенно-карбонатные толщи протерозоя и кембрия, фациально изменчивые меловые вулканиты, разновозрастные интрузивные образования.

Кульдурское месторождение азотных термальных вод расположено на территории Буреинского массива и приурочено к Пионерскому гранитному массиву площадью 400 км². Гранитный массив относится ко второй фазе тырмо-буреинского комплекса ($\gamma\delta_2C_{2-3}t$), представлен кварцевыми диоритами, гранодиоритами и гранитами. В верховье р. Кульдур обнаружены штоки лейкогранитов третьей фазы ($\gamma\delta_4C_{2-3}t$), также встречаются дайки лейкогранитов, пегматитовые и аплитовые жилы, которые прорывают интрузивные тела тырмо-буреинского комплекса [Кулаков, 2014].

Возраст водовмещающих толщ и геодинамическая обстановка их формирования в настоящее время дискуссионны — некоторые исследователи [Сорокин и др., 2010] считают, что гранитоиды северной части Буреинского массива мезозойские, а не палеозойские, как считалось ранее, и их возраст составляет $218-185 \pm 1$ млн лет (по U-Pb методу датирования).

Геодинамическая обстановка оценена нами на основании диаграммы Дж. Пирса [Pearce et al., 1984]. Для идентификации были выбраны Rb, Y, Nb. Фигуративные точки отобранных нами гранитоидов расположены в области VAG, соответствующей гранитоидам океанических островных дуг. Вероятно, во время закрытия в раннем триасе Солонкерского океана и коллизии Северо-Азиатского и Сино-Корейского кратонов происходило активное внедрение многочисленных интрузий гранитоидов.

Стратифицированные образования района представлены верхнеархейскими метаморфитами амурской серии, терригенными и карбонатными породами хинганской серии верхнего рифея—нижнего кембрия, терригенными и вулканогенными образованиями мелового возраста, олигоцен-миоценовыми, плиоцен-четвертичными рыхлыми отложениями и миоценовыми базальтоидами. Участок разгрузки термальных вод возле р. Кульдур перекрыт аллювиальными осадками мощностью 1,5–2,5 м неоплейстоценового возраста, которые представлены песчано-галечными отложениями темно-серого цвета с галькой размером до 4 см. Мощность аллювиальных отложений увеличивается вверх и вниз по долине реки и может достигать 11 м [Кулаков, 2014].

В районе исследования выделены разломы четырех направлений — меридионального, северо-восточного, субширотного и северо-западного. Самые древние по времени заложения — меридиональные разломы, обычно крутопадающие ($70-90^\circ$, реже $55-60^\circ$) сбросы [Кулаков, Сидоренко, 2017]. Наиболее отчетливо выражены разломы северо-восточного простирания, из которых главный Хингано-Олонойский разлом, представляющий собой параллельную ветвь Хинганского разлома глубинного заложения. Разломы северо-западной ориентировки немногочисленны, представляют собой крутые ($70-90^\circ$) сбросы и сбросо-сдвиги, по которым смещения в горизонтальной плоскости достигают 1,5 км.

Кульдурское месторождение термальных вод приурочено к зоне Меридионального разлома на участке пересечения оперяющего его нарушения северо-восточного простирания. Водовмещающие породы разбиты системой трещин, при этом трещины открытого типа обнаружены только у разломов, имеющих широтное направление [Кулаков, 2014]. В пределах Термальной площадки месторождения наблюдаются две зоны интенсивной тектонической трещиноватости, которые четко фиксируются выходами наиболее высокотемпературных вод (рис. 1). Породы в пределах разлома гидротермально изменены, встречаются каверны и трещины, залеченные вторичными минералами (кальцитом, кварцем, гидрослюдой).

По данным сейсмических наблюдений этот регион характеризуется высоким уровнем фоновой сейсмичности, что свидетельствует об активном протекании здесь геодинамических процессов. Рассматриваемая территория характеризуется проявлениями неотектоники в виде слабых землетрясений (до 5 баллов). Это область постоянно обновляющихся тектонических нарушений [Кулаков, Сидоренко, 2017].

Гидрогеологические условия. Кульдурское месторождение расположено в пределах Хинганского гидрогеологического массива, принадлежащего Амуро-Охотской гидрогеологической складчатой области [Кулаков, 2014]. В районе выделяются два водоносных горизонта: горизонт современных аллювиальных отложений и горизонт палеозойских гранодиоритов. Также проявляются воды спорадического распространения аллювиально-делювиальных отложений и термальные воды зон тектонических разрывов в гранитах.

Термальная площадка расположена на правом берегу р. Кульдур и на сегодняшний день на этой площадке расположены две эксплуатационные (1-87 и 2-87) и три наблюдательные (3, 5 и 3-87) скважины. Скважины 1-87 и 2-87 — самоизливающиеся. Суммарный дебит эксплуатационных скважин составляет около 2000 м³/сут., а водоотбор равен 1500 м³/сут. [Кулаков, 2014].

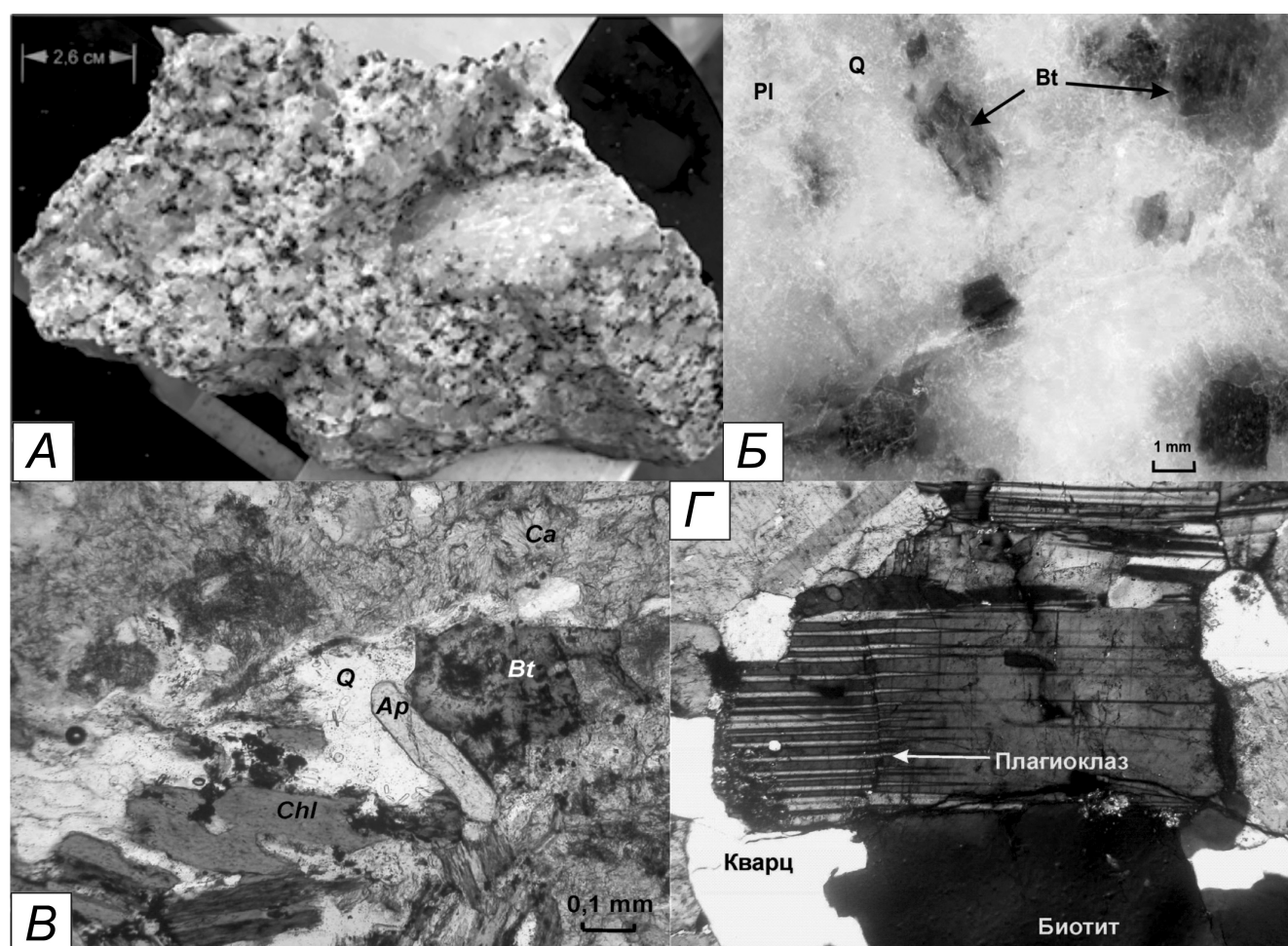


Рис. 2. Общий вид и минеральный состав коренных пород в области разгрузки азотных термальных вод месторождения Кульдур: А — общий вид породы, массивный крупнозернистый гранит; Б — гипидиоморфнозернистая структура гранита, взаимоотношение основных минералов: биотита (Bt), кварца (Q), плагиоклаза (Pl) и калиево-натриевого полевого шпата; В — магматическая генерация апатита, деформированный кристалл (Ap), развитие вторичного кальцита (Ca), кварца (Q) и замещение биотита (Bt) хлоритом (Chl) в граните; Г — тектонические деформации в граните (образец K1)

По данным гидрогеологических работ [Кулаков, 2014] питание всех типов вод происходит в основном за счет инфильтрации атмосферных осадков и подтока вод из близлежащих горизонтов, дренаж — местной гидросетью и родниками по склонам долин. В пределах Термальной площадки выделяется несколько ореолов разгрузки термальных вод. В центральной области скважинами 1-87 и 2-87 (глубина скважин около 100 м) вскрыты наиболее высокотемпературные воды — 71–73 °С (рис. 1); в промежуточной зоне, вскрытой скважинами 3-87 и 3, температура составляет 55–60 °С (глубина скважин 100–116,7 м), а по флангам (скважины 4, 4-61, 5-61 и т.д.) температура не превышает 20–25 °С (глубина скважин 126 м).

Очаг разгрузки термальных вод приурочен к крупному разлому, ширина которого в пределах долины р. Кульдур составляет 5–15 м. Основная область разгрузки этих терм вскрыта скважинами 1-87 и 2-87 и имеет в плане овальную форму и размеры около 20 × 40 м [Кулаков, 2014].

Результаты исследований и их обсуждение. *Геохимия и минералогия водовмещающих пород.* На участке разгрузки термальных вод преобладают

светло-серые, практически белые среднезернистые (реже крупнозернистые) порфировидные, в разной степени измененные гранитоиды. Они характеризуются преимущественно массивной текстурой и гранофировой структурой (рис. 2, А), что позволяет предположить гипабиссальные условия кристаллизации гранитоидов. Редко встречаются гранитоиды с гнейсовидными текстурами.

Преобладающий минерал водовмещающих толщ представлен плагиоклазом (до 50% от общей массы породы), который имеет таблитчатую, реже призматическую форму кристаллов. Второй по распространенности минерал — кварц (до 30%), а третий — ортоклаз (до 10%). Кварц преимущественно темно-серый, водяно-прозрачный, реже молочно-белый, в основном ксеноморфен и выполняет интерстиции между кристаллами полевых шпатов (рис. 2, Б), микроклина очень мало, а биотита довольно много (до 9%). На некоторых участках водовмещающих толщ отмечено замещение плагиоклаза вторичными минералами. Многие зерна биотита замещены хлоритом, который формируется преимущественно вдоль трещин спайности.

Скальные породы имеют фанеритовую, крупнозернистую структуру. Порода интенсивно изменена, характер изменения преимущественно низкотемпературный. При макроскопическом изучении выявлена реликтовая гипидиоморфно-зернистая структура. Все рассматриваемые породы были подвержены интенсивным изменениям, которые начались примерно в то же время, что и тектонические деформации, фиксируемые в гранитах по характерным смещениям и гофрированию кристаллов плагиоклаза (рис. 2, Г).

Новообразованный минеральный комплекс может достигать 70–80% и представлен карбонатом, хлоритом, кварцем, гидробиотитом, серицитом, каолинитом, апатитом, пиритом. Для пирита характерно развитие по плоскостям спайности полевых шпатов.

Темноцветные минералы замещены хлоритом и эпидотом. Степень их замещения варьирует от 0 до 95%. А лейкократовые компоненты гранитов интенсивно замещаются серицитом, калиево-натриевый полевой шпат пертитизирован и пелитизирован. В процессе замещения сохранились реликты биотита и апатита, причем иногда вокруг апатита метасоматически формировались каймы рудного минерала, внешне аналогичные опацизации. Один из спутников хлорита при гидротермальном изменении горных пород — эпидот, который развивается в разнообразном количестве по микроклиновым и другим гранитоидам. Замещение темноцветных минералов в граните сопровождалось выносом двухвалентных металлов с образованием микропрожилков кальцит-хлоритового состава. Акцессорные минералы представлены в основном апатитом и цирконом. Реже встречаются сфен, оксиды титана, пирит.

Апатит встречается в виде двух генераций: первичной магматической, которая представлена раздробленными и деформированными кристаллами (рис. 2, В), и вторичной — метасоматической, встречающейся в виде тонких удлиненных призм.

Глинистые минералы интенсивно развиваются по полевым шпатам, от типичных пелитовых форм до агрегатных скоплений в ассоциации с серицитом, гидроксидами железа и гидробиотитом. В отдельных случаях по полевым шпатам происходило интенсивное развитие тонкой эмульсионной вкрапленности пирита по трещинкам спайности.

По содержанию SiO_2 (61–63 масс.%) и величине $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (5,5–6 масс.%) породы Пионерского

массива по классификационной диаграмме TAS попадают в поле гранодиоритов (табл. 1). Среди петрохимических особенностей пород можно выделить слегка завышенные значения концентрации Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Содержание РЗЭ в водовмещающих породах невелико и колеблется от 91 до 118 ppm (табл. 2), преобладают легкие РЗЭ, их количество варьирует от 83 до 92%, затем следуют тяжелые РЗЭ (до 10% от общего количества) и средние РЗЭ (общее содержание не превышает 5%). Нормированные по хондриту [Sun, McDonough, 1989] тренды распределения РЗЭ в водовмещающих породах приведены на рис. 3. Полученные спектры демонстрируют закономерное снижение от легких РЗЭ к тяжелым, при этом коэффициент La_n/Yb_n варьирует от 11,8 до 34,54. Для более измененных пород характерны меньшие значения коэффициента. Превалирование легких РЗЭ над средними и тяжелыми РЗЭ обусловлено минералогическим составом водовмещающих пород. Выявлено значительное количество минеральных фаз (фосфаты, сфен, биотит, щелочные полевые шпаты, плагиоклазы), концентрирующих легкие РЗЭ (рис. 2), и практически полное отсутствие фаз с тяжелыми и средними РЗЭ.

В исследованных образцах не наблюдаются отчетливые аномалии европия и церия. Отсутствие положительной аномалии по европию, характерной для гранодиоритовых пород, обусловлено, видимо, сложением разнонаправленных аномалий этого элемента в двух основных минералах исследуемой водовмещающей толщи — в биотите и плагиоклазе. Наблюдаемая незначительная аномалия церия в пробе неизмененного гранодиорита (рис. 3) характерна для высокожелезистых биотитов.

Соотношения $(\text{La}/\text{Nb})_n \approx 2,4$ и $(\text{Ce}/\text{Y})_n \approx 2,8$ близки к значениям смещения корового и мантийного компонентов, что позволяет предположить мантийно-коровый генезис водовмещающих толщ Пионерского массива.

Химический состав термальных вод. К отличительным чертам изученных термальных вод относятся (табл. 3): высокая температура (64–73 °С), низкая минерализация (варьирует от 0,22 до 0,38 г/л), щелочная среда (рН меняется в диапазоне 7,82–9,7), восстановительная обстановка (Еh находится в отрицательной области и варьирует от 124 до 243 мВ). По

Таблица 1

Химический состав (масс.%) водовмещающих толщ месторождения Кульдур

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$\text{H}_2\text{O-}$	ппп	Σ
К-1	61,16	0,72	17,64	5,68	0,09	2,10	4,49	3,68	2,10	0,18	0,30	1,39	99,52
К-2	63,28	0,63	17,21	5,06	0,07	1,80	4,23	3,50	2,51	0,16	0,30	0,85	99,60
К-3	72,26	0,35	14,26	2,62	0,04	0,73	3,18	4,10	1,03	0,14	<0,01	1,00	99,70
К-4	70,23	0,38	15,26	3,33	0,05	0,88	3,46	4,29	0,96	0,14	<0,01	0,9	99,88

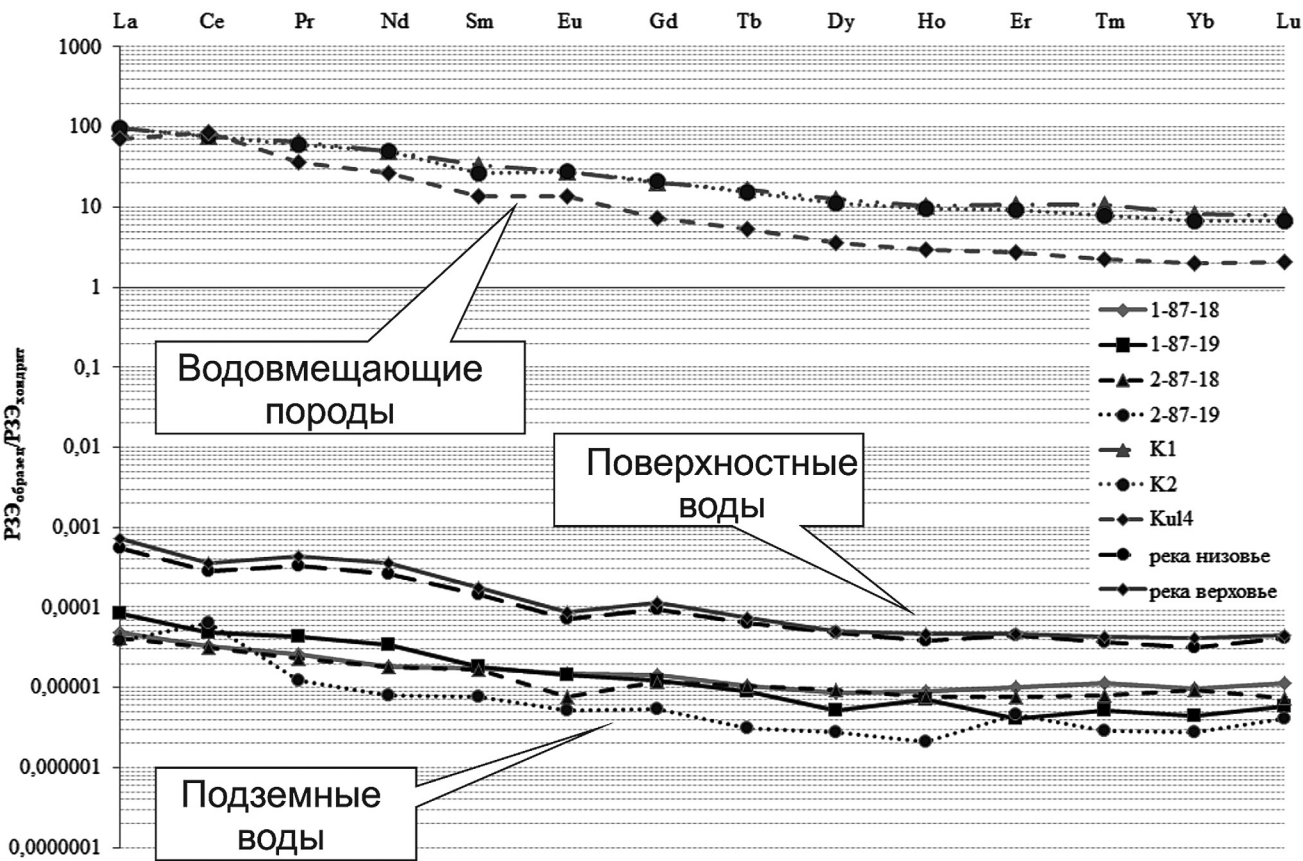


Рис. 3. Хондрит-нормализованные спектры распределения РЗЭ в коренных породах зоны разгрузки термальных вод, в поверхностных и подземных азотных термальных водах месторождения термальных вод Кульдур

органолептическим свойствам вода бесцветная, голубоватая, совершенно прозрачная, со слабым запахом сероводорода. Содержание общего углерода ($C_{\text{общ}}$) невысокое и достигает значений 23,3 мг/л в термальных водах и 10,5 мг/л в поверхностных. Доля органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в азотных термах крайне небольшая и не

превышает 2,5 мг/л, в поверхностных водотоках содержание $C_{\text{орг}}$ достигает 5,8 мг/л.

Температурный режим вод месторождения Кульдур стабилен, что свидетельствует о закрытости термальной системы от прямого влияния атмосферы, о постоянстве источника их питания и значительной глубине циркуляции.

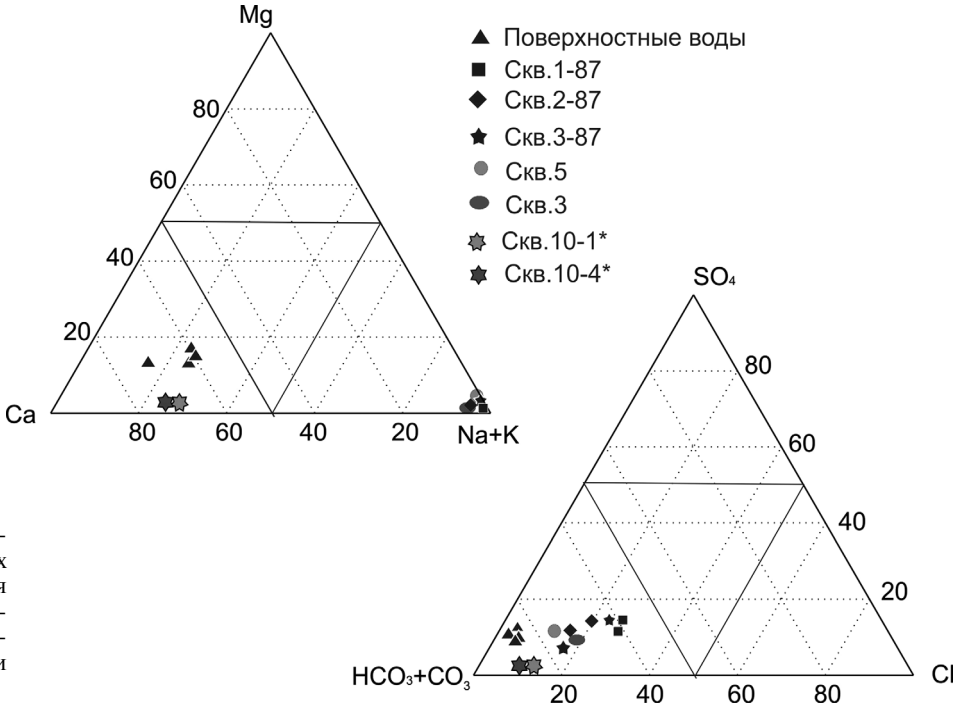


Рис. 4. Тройная диаграмма, иллюстрирующая соотношение основных компонентов в водах месторождения Кульдур. Точки состава по скважинам 10-1 и 10-4 нанесены в соответствии с данными, представленными в работе [Потурай, 2013]

Таблица 2

Содержание РЗЭ (мкг/кг) в водовмещающих толщах, поверхностных и подземных водах месторождения термальных вод Кульдур

Элементы	Тип пробы, номер образца													
	термальные подземные воды, скважины									поверхностные воды		водовмещающие толщи		
	1-87			2-87			3-87			р. Кульдур		K1	K2	K4
	min	max	среднее	min	max	среднее	min	max	среднее	1	2			
La	0,00457	0,02010	0,00979	0,00257	0,00908	0,00605	0,01220	0,01604	0,01071	0,1725	0,1307	22,52	23,01	16,60
Ce	0,01140	0,02994	0,01729	0,00521	0,03944	0,01741	0,01810	0,03707	0,02086	0,2168	0,1741	47,18	47,47	52,18
Pr	0,00475	0,00401	0,00297	0,00291	0,00117	0,00166	0,00206	0,00264	0,00187	0,0419	0,0312	6,17	5,84	3,51
Nd	0,00350	0,01617	0,00785	0,00247	0,00374	0,00414	0,00838	0,00976	0,00705	0,1640	0,1219	23,16	22,81	12,20
Sm	0,00111	0,00281	0,00178	0,00065	0,00117	0,00124	0,00172	0,00229	0,00154	0,0274	0,0220	5,18	4,12	2,08
Eu	0,00023	0,00084	0,00055	0,00015	0,00030	0,00027	0,00053	0,00064	0,00049	0,0050	0,0042	1,59	1,61	0,79
Gd	0,00093	0,00256	0,00178	0,00128	0,00112	0,00139	0,00141	0,00258	0,00160	0,0236	0,0190	4,19	4,28	1,50
Tb	0,00012	0,00033	0,00024	0,00013	0,00012	0,00018	0,00029	0,00035	0,00025	0,0028	0,0024	0,61	0,57	0,20
Dy	0,00083	0,00134	0,00119	0,00050	0,00070	0,00102	0,00168	0,00165	0,00131	0,0129	0,0125	3,19	2,82	0,92
Ho	0,00014	0,00039	0,00028	0,00012	0,00012	0,00019	0,00024	0,00041	0,00025	0,0026	0,0021	0,59	0,54	0,17
Er	0,00093	0,00067	0,00086	0,00081	0,00076	0,00081	0,00099	0,00115	0,00081	0,0077	0,0075	1,79	1,54	0,45
Tm	0,00006	0,00013	0,00015	0,00002	0,00007	0,00010	0,00010	0,00019	0,00013	0,0011	0,0010	0,27	0,20	0,06
Yb	0,00038	0,00074	0,00076	0,00040	0,00047	0,00068	0,00055	0,00094	0,00063	0,0069	0,0054	1,37	1,17	0,34
Lu	0,00009	0,00015	0,00016	0,00005	0,00010	0,00011	0,00010	0,00020	0,00013	0,0011	0,0011	0,20	0,17	0,05
ΣРЗЭ	0,02903	0,08018	0,04561	0,01691	0,05836	0,03517	0,04834	0,07589	0,04761	0,6864	0,5351	118,01	116,15	91,05
(La/Yb) _n	8,63	19,39	10,07	4,61	14,01	7,35	15,91	12,24	11,71	17,90	17,21	11,80	14,17	34,54
Eu/Eu*	0,69	0,95	1,03	0,50	0,60	0,65	1,04	1,15	1,17	0,60	0,62	1,05	1,17	1,36
Ce/Ce*	0,60	0,82	0,93	0,47	2,97	1,45	0,02	1,40	0,79	0,63	0,67	0,98	1,00	1,68
ΣЛРЗЭ, %	83,43	87,58	82,76	77,82	91,56	81,11	84,28	86,31	84,10	86,71	85,58	83,91	85,34	92,80
ΣСРЗЭ, %	4,62	4,54	5,02	4,79	2,53	4,74	4,65	3,86	4,45	4,72	4,89	5,74	4,93	3,15
ΣТРЗЭ, %	11,95	7,88	12,22	17,45	5,91	13,98	11,07	9,83	11,45	8,57	9,53	10,35	9,72	4,05

Примечания: 1 — проба отобрана в верховье р. Кульдур (10 км выше расположения скважин), 2 — проба отобрана в среднем течении реки, в 10 м от скважин.

По химическому составу воды преимущественно гидрокарбонатные натриевые (хлоридно-фторидно-гидрокарбонатные натриевые). Значительные отличия макросостава между водами различных термальных зон не выявлены (рис. 4). Содержание Na^+ достаточно высокое и достигает 94 мг/л, а K^+ — весьма низкое (до 4,17 мг/л). Среди анионов наиболее распространен ион HCO_3^- , диапазон его концентрации изменяется от 125,2 до 152,6 мг/л; на втором месте Cl^- , содержание которого может достигать до 30,5 мг/л, далее следуют F^- (20,6 мг/л) и SO_4^{2-} с концентрацией до 19,3 мг/л (табл. 3). Воды обогащены кремнием (>100 мг/л H_2SiO_3), алюминием (≥ 10 мг/л), вольфрамом, молибденом и рядом других анионогенных элементов. Содержание катиона Mg^{2+} ничтожно, и максимальная концентрация составляет 0,03–0,17 мг/л, что свидетельствует об отсутствии смешения термальных и пресных подземных вод.

В термальных водах центральной зоны (проанализированы данные химического состава термальных вод из скважины 1-87) наблюдается значимая корреляция (рис. 5) между содержанием натрия и кремния ($R_2=0,61$), фтором ($R_2=0,73$), хлором ($R_2=0,38$), гидрокарбонатом ($R_2=0,87$), а также между кремнием и фтором ($R_2=0,47$). Подобные соотношения косвенно указывают на единый источник этих элементов.

Мониторинг гидрохимических параметров, проведенный нами на основе данных химического состава, предоставленных В.В. Кулаковым, показывает, что содержание Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , pH в скважине 1-87 практически не изменяется в течение 13 лет (рис. 6, А, Б). В то время как концентрация Na^+ , HCO_3^- , F^- , H_4SiO_4 и минерализации резко возрастает в изучаемом временном отрезке (рис. 5, А, Б). Мы привели данные только для скважины 1-87, поскольку вариативные графики

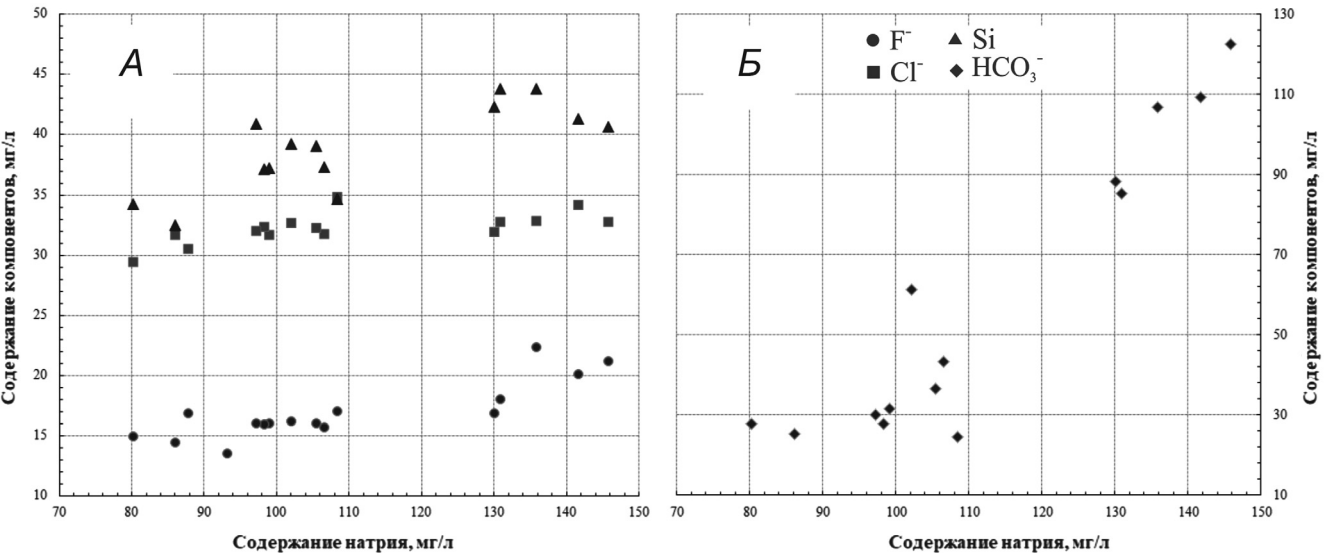


Рис. 5. Соотношение содержания натрия с фтором, хлором, кремнием (А) и гидрокарбонатом (Б) в термальных водах центральной зоны (скважина 1-87) месторождения Кульдур.

для скважины 2-87 практически идентичны. Проведенный нами в 2014–2019 гг. мониторинг показывает, что содержание компонентов увеличивается и в настоящее время. Заметим, что увеличение концентрации HCO_3^- происходит стремительнее, чем Na^+ : за время мониторинга концентрация Na^+ выросла в 1,5 раза, а HCO_3^- — в 4 раза. Также отметим и неуклонный рост содержания H_4SiO_4 после 1996 г. (рис. 6, А). Установлено, что начало увеличения содержания Na^+ и HCO_3^- совпадает по времени с увеличением объема водоотбора из этих скважин. За период с 1996 по 2003 г. водоотбор из скв. 1-87 увеличился на 42 122 м³/год, а водоотбор из скв. 2-87 — на 69 526 м³/год. Вероятно, при увеличении водопотребления произошло подтягивание термальных вод из более глубоких горизонтов и более интенсивное извлечение эле-

ментов из водовмещающих толщ, именно с этим процессом связано увеличение минерализации вод и концентрации натрия, фтора и кремния.

Проведенные нами исследования доказывают, что высокая концентрация F^- (до 20 мг/л) в термальных водах месторождения Кульдур обусловлена высоким содержанием этого элемента в водовмещающих толщах. В исследованных гранитах и гранодиоритах диагностировано значительное количество апатита (рис. 2).

Содержания изотопа ^{222}Rn в азотных термах месторождения невелико и составляет $2,51 \pm 0,31$ Бк/кг для вод из скважины 1-87 и $1,82 \pm 0,26$ Бк/кг для скважины 2-87.

Концентрация истинно растворенных форм РЗЭ (табл. 2) в исследуемых водах низкая и колеблется в достаточно широких пределах — от 0,016

Таблица 3

Химический состав поверхностных и подземных вод района исследования

Год	Номер скважины	T, °С	pH	Eh, мВ	Минерализация, мг/л	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	C _{общ.}	C _{орг.}
						мг/л											
Термальные воды																	
2018	1-87	71,0	8,02	-	399,8	11,20	22,20	0,05	13,50	152,9	1,76	0,12	89,08	4,17	104,76	16,1	2,5
	2-87	71,4	7,87	-375,0	397,5	19,30	30,50	0,07	20,60	128,3	1,90	0,07	88,60	2,09	106,07	13,4	0,5
	3-87	64,7	7,82	-290,0	375,6	14,40	24,50	0,05	15,30	133,6	2,11	0,04	94,20	2,40	89,06	17,0	1,0
2019	1-87	72,0	7,87	-243,0	396,0	16,10	30,50	0,08	16,80	134,5	1,71	0,03	85,97	1,95	108,32	16,1	1,7
	2-87	72,0	9,09	-299,0	378,0	15,70	30,80	0,09	17,10	125,2	1,75	0,02	83,56	1,88	101,89	23,3	1,8
Поверхностные воды																	
2018	р. Кульдур, возле скважин	12,0	5,70	-	48,8	1,47	0,79	<0,05	0,13	11,2	7,25	0,98	3,35	0,38	12,40	8,52	5,8
		9,0	7,95	42,0	43,5	2,92	0,94	<0,05	<0,1	16,8	6,84	1,03	3,11	0,36	10,39	9,72	2,6
2019	р. Кульдур, 10 км выше скважин	9,0	6,50	281,0	49,6	2,71	0,40	<0,05	<0,1	20,9	6,71	0,83	1,90	0,27	15,11	9,77	2,3
	ПР1	8,0	5,50	101,0	45,1	3,07	0,29	<0,05	<0,1	18,2	5,41	0,77	2,03	0,31	13,98	8,93	1,6
	ПР2	8,0	6,51	43,0	41,9	3,47	0,29	<0,05	<0,1	16,0	7,78	0,76	1,76	0,28	10,41	10,5	2,3

Примечание. ПР1 и ПР2 — малые поверхностные водотоки в районе исследования.

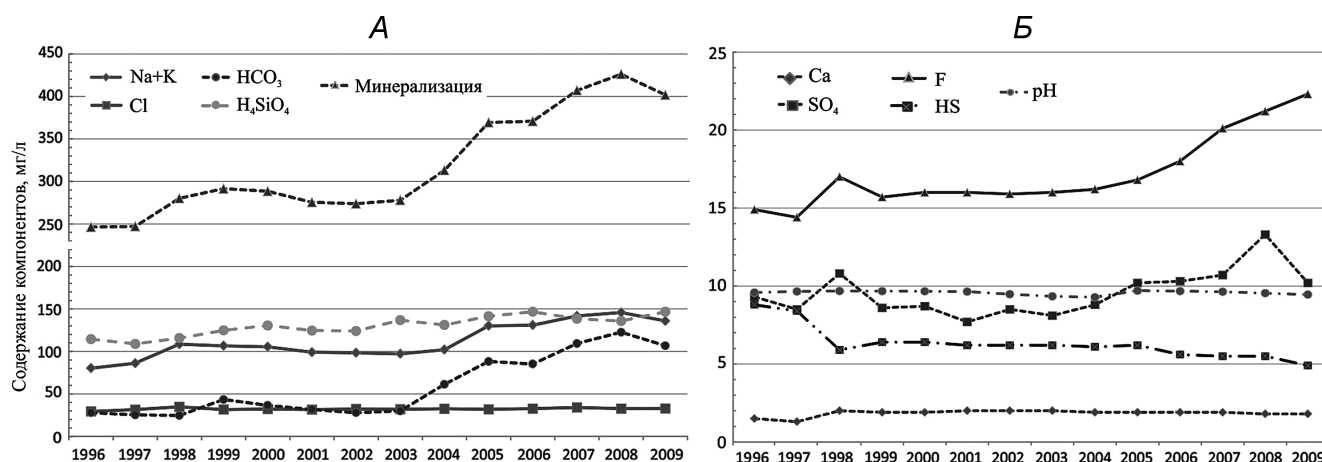


Рис. 6. Изменение содержания компонентов в скважине 1-87. Построено авторами по данным [Кулаков, 2014]

до 0,08 ppb. Во всех пробах преобладают легкие РЗЭ (около 89%), затем следуют тяжелые РЗЭ (не более 17%) и средние (до 6,4%). В целом общая низкая концентрации РЗЭ в рассматриваемых термальных водах типична для низкоминерализованных вод кристаллических массивов [Чудаев и др, 2017; Демонова и др., 2019]. Такое низкое содержание РЗЭ обусловлено щелочной pH водной средой, при которой элементы группы в воде практически не накапливаются. Коэффициент $(La/Yb)_n$, характеризующий величину фракционирования легких лантаноидов относительно тяжелых, варьирует от 0,69 до 1,15 для скв. 1-87, от 0,61 до 2,14 для скв. 2-87 и от 0,9 до 2,14 для скв. 3-87.

Нормированные графики (рис. 3) демонстрируют отчетливое снижение содержания в сторону тяжелых РЗЭ, в целом форма кривых распределения РЗЭ в водах подобна трендам распределения РЗЭ в плагиоклазе и калиевом полевоом шпате. Несмотря на значительное колебание абсолютных значений концентрации РЗЭ, которое иногда может достигать 35%, в исследованных водах спектры их распределения остаются стабильно похожими, что свидетельствует о едином источнике компонентов, как в термальных, так и в пресных поверхностных водах.

В исследуемых термальных водах проявлена достаточно отчетливая положительная аномалия европия Eu/Eu^* , которая составляет 0,98–2,1, 0,73–1,7 и 1,15–1,9, для скважин 1-87, 2-87 и 3-87 соответственно. Мы предполагаем, что наличие положительной аномалии европия обусловлено его поступлением в раствор при гидротермальном растворении основного минерала водовмещающих толщ — плагиоклаза (или полевого шпата). Отсутствие цериевой отрицательной аномалии в термальных водах, скорее всего, вызвано восстановительной обстановкой в исследуемой термальной системе.

Поверхностные воды района исследований содержат РЗЭ в концентрации более высокой, чем в термальных водах, однако тренды распределения

идентичны таковым в подстилающих породах водосбора и в термальных водах месторождения Кульдур (табл. 2, рис. 3), что свидетельствует об едином источнике элементов для поверхностных и подземных вод.

Изотопный состав. Для определения генезиса термальных подземных вод месторождения Кульдур использованы стабильные изотопы кислорода и водорода (табл. 4). Полученные данные показывают, что изотопный состав термальных вод центральной зоны (скв. 1-87 и 2-87) несколько отличается от изотопного состава вод промежуточной (скв. 3-87) и периферийных зон (скв. 3-51 и 5-51), однако все точки расположены вблизи глобальной линии метеорных вод (GMWL), т.е. генетически эти термы имеют метеорное происхождение. Наблюдается незначительный (рис. 7), характерный для термальных вод мира кислородный сдвиг вправо, который проявляется в незначительном утяжелении изотопного состава кислорода и указывает на неравновесное изотопное фракционирование, которое происходит при гидротермальном взаимодействии в системе вода–порода. Так как воды месторождения среднетемпературные, то и сдвиг незначителен. Смещение в сторону отрицательных значений δD относительно линии локальных метеорных вод отражает большую высоту зоны питания термальных вод [Belhai et al., 2016]. В течение периода наблюдений изотопный состав термальных вод незначительно варьирует, что, видимо, отображает наличие незначительного разбавления глубинных вод приповерхностными.

Изотопный состав малых поверхностных водотоков района исследования практически идентичен метеорным водам региона (рис. 7), в то время как в водах р. Кульдур в районе разгрузки термальных вод проявляется значительное облегчение изотопного состава как по δD , так и по $\delta^{18}O$, что обусловлено, видимо, значительной долей подземного питания в балансе реки на этом участке.

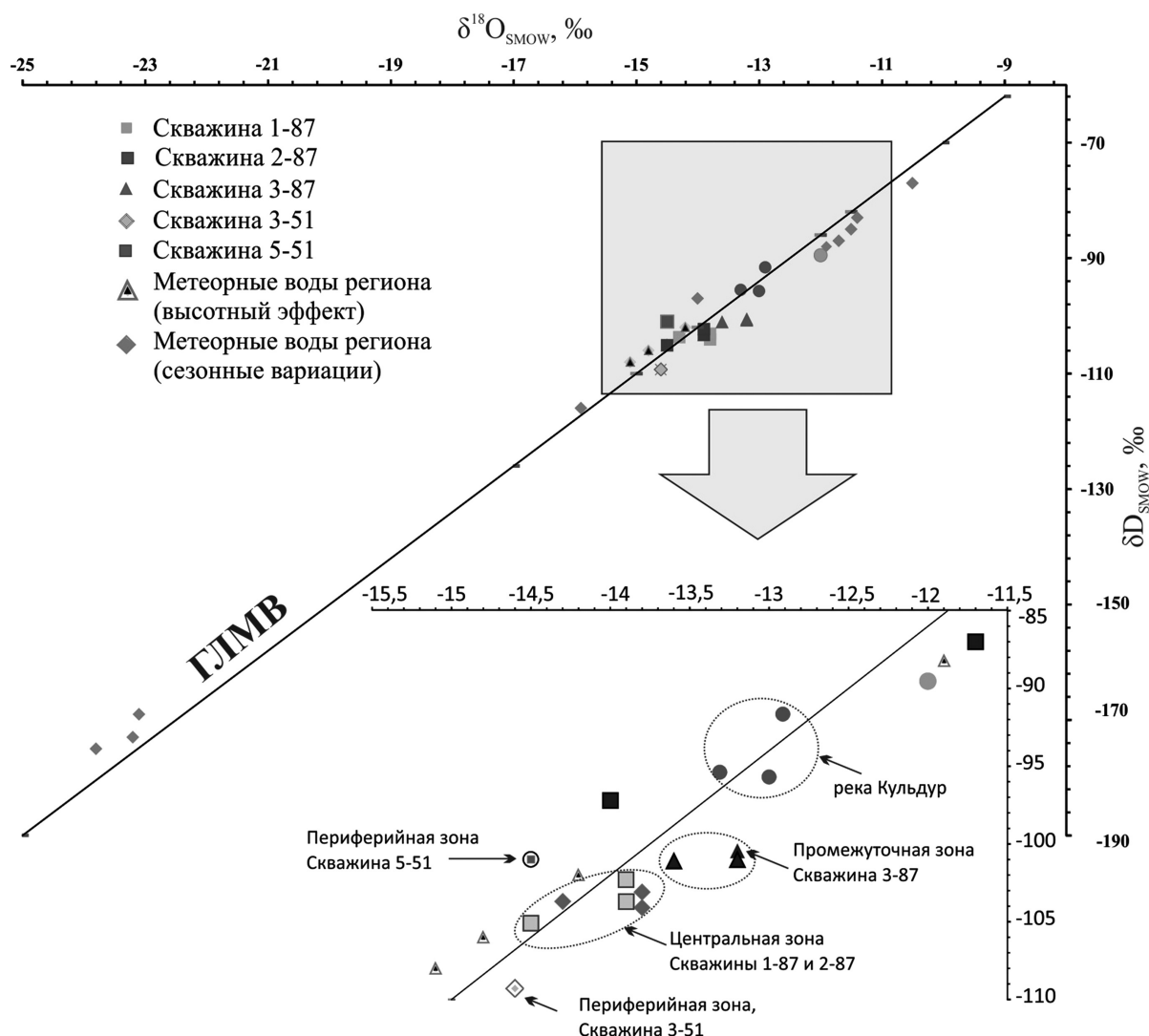


Рис. 7. Распределение стабильных изотопов водорода и кислорода в водах месторождения. Точки содержания ^{18}O и дейтерия в метеорных водах построены на основе данных, рассчитанных с использованием изотопного калькулятора (The online isotopes...)

Значения ^3H в термальных водах месторождения во всех скважинах близки, они очень низкие и составляют 0,3–0,7 ТЕ (при точности $\pm 0,2$ ТЕ). Такое низкое содержание изотопа свидетельствует о том, что термальные воды имеют период водообмена более 100 лет, а также подтверждает отсутствие значительного разбавления глубинных термальных вод более холодными приповерхностными. Содержание трития в водах р. Кульдур соответствует характерным значениям для региона.

Газовый состав. Проведенные нами исследования химического состава газовой фазы термальных вод месторождения показали, что основной компонент как растворенных, так и спонтанных газов — азот (до 98 об.%), примеси других газов (CH_4 , CO_2 , O_2), как правило, незначительны (табл. 4). Присутствие кислорода в водах можно объяснить не ошибкой при отборе проб, а захватом газа из трещин при движении воды в гидротермальной системе. Установлено наличие в термальных водах инертных газов (Ar, Kr, Xe, He и Ne) в значительной концентрации ($\geq 1,9$ об.%). В спонтанном газе наблюдается повышенное содержание тяжелых Ar,

Kr, Xe относительно легких инертных газов (He, Ne), в то время как в растворенном газе, наоборот, отмечено некоторое увеличение количества Ar, Kr, Xe и уменьшение He и Ne по сравнению с попутной фазой. В целом полученные нами значения близки опубликованным данным [Барабанов, Дислер, 1968], что свидетельствует о постоянстве газовой фазы в течение как минимум 50-летнего периода.

Значение аргон-азотного отношения $(\text{Ar}/\text{N}_2) \cdot 100$ в исследованных водах составляет 1,86 (табл. 4), т.е. превышает как воздушное (1,18), так и характерное значение для терм (1,3) [Барабанов, Дислер, 1968]. При сопоставлении данных о газе в подобных водах кристаллических массивов различных месторождений выявляется типичная закономерность: по мере возрастания температуры вод происходит увеличение отношения $(\text{Ar} \cdot 100)/(\text{N}_2 \cdot 1,18)$. Это происходит вследствие разной растворимости аргона и азота при увеличении температуры. Наибольшее значение (2,62) характерно для более высокотемпературных вод Ходжи-Оби-Гарм, а наименьшее (1,19) — для месторождения

Чистоводное (табл. 4). Соотношение гелия к аргону косвенно свидетельствует о времени пребывания воды в земной коре: чем отношение больше, тем длиннее период водообмена [Барабанов, Дислер, 1968].

Таблица 4

Содержание стабильных изотопов кислорода и водорода в термальных водах месторождения Кульдур

Номер скважины	Год	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}, \text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}, \text{‰}$	^3H , ТЕ
1-87	2015	−14,3	−103,7	04
	2018	−13,8	−104,1	0,3
	2019	−13,8	−103,1	
2-87	2015	−14,5	−105,1	0,5
	2018	−13,9	−103,3	0,4
	2019	−13,9	−102,3	
3-87	2015	−13,6	−101,1	0,7
	2018	−13,2	−100,6	0,8
	2019	−13,2	−100,8	
3-51	2015	−14,6	−109,3	0,5
5-51	2015	−14,5	−101	0,2
р. Кульдур, точка 2	2015	−13,3	−95,5	18,5
	2018	−12,9	−91,6	17,1
	2019	−13,0	−95,7	
ПР1	2019	−12,0	−89,5	

На классификационной диаграмме $\text{N}_2-(\text{CO}_2/100)-\text{Ar}-100$ попутный газ месторождения попадает в поле воздушных газов, и, соответственно, с высокой долей вероятности можно

утверждать что азот, аргон и кислород этих вод имеют атмосферное происхождение. Полученные значения $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$ составляют 0,1‰, что близко к атмосферному значению $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$, и однозначно указывает на атмосферный генезис азота. Полученные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ составляют −19,6÷−22,3‰, это свидетельствует о том, что углекислый газ биогенный и формируется при окислении органического вещества почвенных и подпочвенных горизонтов зон аэрации.

Изотопные соотношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в растворенных газах. Полученные значения $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{изм.}}$ низкие, варьируют от $4,12 \cdot 10^{-7}$ для вод центральной участка до $2,86 \cdot 10^{-7}$ в водах промежуточной зоны, они несколько повышены относительно типично корового отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, равного $2 \cdot 10^{-8}$. Значения соотношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ также сильно отличаются в водах разных участков: в водах центральной зоны значения ниже, чем в водах промежуточной зоны. Расчет соотношения атмосферного, корового и мантийного гелия (табл. 5, 6) по методике Сано и Вакита [Sano, Wakita, 1985] показывает, что количество корового гелия в водах месторождения Кульдур несколько варьирует: в водах центральной зоны $\text{He}_{\text{кор}}$ составляет ~90%, в то время как в промежуточной зоне оно равно 95%. Количество мантийного гелия ($\text{He}_{\text{ман}}$) приблизительно одинаково в обеих зонах и составляет 2,1–2,6%, а атмосферного гелия ($\text{He}_{\text{атм}}$) больше в центральной зоне (~7,4%) и меньше в промежуточной (2,6%).

Таблица 5

Химический состав попутного газа (об.%) термальных вод кристаллических массивов

Место расположения	Место отбора проб	CO_2	N_2	CH_4	O_2	He	Ar	N_2/Ar	$100\text{Ar}/1,16\text{N}_2$	He/Ar
Горная система Сихотэ-Алинь	месторождение Чистоводное, скважина	0,077	90,61	0,005	7,76	0,03	1,27	71,2	1.19	0,02
Забайкальско-Охотская складчатая область, отроги Малого Хингана	месторождение Кульдур, скважина	0,009	97,42	0,344	0,091	0,169	1,81	53,8	1.58	0,09
Памиро-Алайская горная система	Ходжа-Обигарм, скважина 1	17,50	77,85	1,577	0,007	0,361	2,41	32,3	2.62	0,15

Таблица 6

Изотопные характеристики инертных газов, отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ и рассчитанные пропорции источника гелия в азотных термальных водах месторождения Кульдур

Номер образца	Расположе- ние	³ He	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	⁴ He/ ²⁰ Ne	³ He/ ⁴ He _{изм.}	Происхождение гелия		
		см ³ STP/г H ₂ O							п·10 ⁻⁷	атмо- сфера	кора	мантия
										%		
RUSW-2	Централь- ная область, скважи- на 2-87	1,9·10 ⁻¹²	4,6·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁶	2,6·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁸	3,2·10 ⁻⁹	4,24	4,12	7,4	89,8	2,6
RUSW-3	Проме- жуточная область, скважи- на 3-87	4,75·10 ⁻¹³	1,7·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁶	7,2·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁸	1,5·10 ⁻⁹	11,78	2,86	2,6	95,2	2,1

Температура циркуляции и оценка теплового потока. Температура термальных вод определяется множеством факторов, важнейшие из которых — глубина проникновения вод, величина геотермического градиента территории и степень разбавления горячих вод более холодными водами. Очень удобное и универсальное средство для прогноза равновесных температур в геотермальной системе вода–порода — геохимические геотермометры, основанные на реакциях ионного обмена. Однако на точность подобной оценки «глубинной» температуры и, соответственно, глубины проникновения вод могут влиять состав водовмещающих пород, смешение термальных и поверхностных вод, неравновесность системы вода–порода, состав газовых компонентов и т.д. Эти факторы могут приводить как к занижению, так и к завышению полученных результатов. Следовательно, при выборе типа геотермометра следует руководствоваться химическим составом исследуемых вод и условиями равновесия.

Были рассчитаны значения глубинной температуры термальных вод месторождения Кульдур с использованием кремниевого геотермометра [Fournier, Potter, 1982], достоинство которого заключается в его применимости для низкотемпературных вод — с температурой формирования резервуара ≤ 200 °С. Недостаток геотермометра — занижение температуры при смешении глубинных термальных вод с более холодными поверхностными водами, обедненными кремнеземом. На Кульдурском месторождении такое смешение не происходит, что подтверждается приведенными выше фактами (изотопным составом терм и постоянством их химического состава), поэтому был выбран именно этот геотермометр. Расчеты показывают, что диапазон изменения глубинной температуры для скважин незначителен: для скв. 3–87 (промежуточная зона) $T_{\text{глуб}}$ составляет 96–97 °С, а в центральной зоне (скв. 1–87 и 2–87) определены максимальные значения $T_{\text{глуб}} \approx 104$ °С.

Поскольку геотермический градиент любой территории определяется интенсивностью кондуктивного теплового потока Земли, а месторождение Кульдур расположено в Буреинской смешанной петро-гидрогеотермической провинции, то в литературе представлен широкий диапазон вариативности геотермического градиента для этой области 25–45 °С/км. Для определения геотермического градиента непосредственно в области циркуляции изучаемых термальных вод нами был рассчитан локальный геотермический градиент на основе полученных данных о соотношении изотопов гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$) в термах месторождения и по формуле предложенной в работе [Поляк и др., 1979]. Наши расчеты показывают, что в границах месторождения геотермический градиент составляет 26–27 °С/

км, а глубина циркуляции вод, соответственно, определена в 3,7–3,8 км.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что экзогенные факторы играют преимущественную роль при формировании термальных вод месторождения. Метеорная вода и атмосферные газы (азот, аргон, кислород) достаточно глубоко проникают внутрь земной коры по открытым трещинам (приблизительно до 4 км) и прогреваются по пути до температуры ~ 100 °С. Растворенные химические компоненты, составляющие солевую фазу, поступают в воды преимущественно при растворении водовмещающих толщ. Поскольку температура воды не очень высокая, а водовмещающие толщи представлены алюмосиликатными породами, плохо растворимыми при таких P – T условиях, то и минерализация вод остается низкой. Растворение алюмосиликатов обуславливает высокую концентрацию натрия, кремния и фтора в растворе. Водной миграции фтора в этих водах способствуют щелочные значения рН, натриевый состав воды и низкое содержание иона кальция.

Заключение. Гидрогеохимические исследования термальных вод месторождения Кульдур показывают, что основные гидрохимические параметры (минерализация, рН, Eh и температурный режим) остаются стабильными более 25 лет. Это свидетельствует о постоянстве питания термальных вод и отсутствии их смешения с приповерхностными горизонтами. Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ убедительно демонстрируют, что в водном балансе исследованных терм доминирует инфильтрационное питание. Преимущественно натриевый состав вод определяется интенсивным растворением альбита в условиях повышенных значений температуры; этот же процесс контролирует и высокое содержание кремния в растворе. Повышенная концентрация фтора в водах также является следствием растворения водовмещающих толщ, содержащих большое количество фторсодержащих минеральных фаз. Как растворенные, так и спонтанные газы исследуемых термальных вод представлены в основном азотом (до 98 об.%) с примесью инертных газов, содержание которых в попутном и растворенном газе различно. Изотопные значения $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ позволяют утверждать, что азот, несомненно, имеет воздушный генезис, в то время как углекислый газ биогенный. Соотношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ растворенных газов позволяют утверждать, что гелий — преимущественно радиогенно-коровый, примесь мантийного гелия очень незначительна и не превышает 3%. Оценка значений глубинной температуры по кремниевому термометру показывает невысокую глубинную температуру (до 104 °С) исследуемых вод, а глубина их проникновения составляет около 4 км. Таким образом, уникальное сочетание благоприятных

структурно-тектонических условий территории, наличие зоны открытой трещиноватости и достаточные ресурсы нагретых подземных вод позволили сформироваться месторождению Кульдур.

Благодарности. Авторы благодарят В.Ю. Лаврушиа и О.Е. Лепокурову за конструктивные за-

мечания, которые помогли значительно улучшить статью.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке грантов РФФИ (проекты № 18-05-00445_а и № 19-55-50002_ЯФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР / Отв. ред. В.В. Иванов. М.: Геоминвод ЦНИИ КиФ, 1968. 120 с.
- Барышников Г.Я., Елисеев В.А. Термальные лечебные воды кремнистого состава Алтае-Саянской горной страны // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2009. № 3 (63). С. 41–47.
- Бучко И.В., Сорокин А.А., Кудряшов Н.М. Позднепалеозойские габброиды Малохинганского террейна (восточная часть Центрально-Азиатского складчатого пояса): возраст, геохимия, тектоническая позиция // Тихоокеанская геология. 2013. № 3. С. 44–54.
- Демонина А.Ю., Харитонов Н.А., Брагин И.В. и др. Микрокомпонентный состав низкоминерализованных терм Гиссарского хребта (Памиро-Алайская горная система) // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 9. С. 7–20.
- Демонина А.Ю., Харитонов Н.А., Корзун А.В. и др. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 5. С. 77–84.
- Замана Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с позиций взаимодействия в системе вода–порода // Докл. РАН. 2012. Т. 442, № 1. С. 102–106.
- Киреева Т.А., Салихов Ф.С., Бычков А.Ю., Харитонов Н.А. Химический состав и условия формирования некоторых термальных источников Таджикистана // Геохимия. 2020. Т. 65, № 3. С. 1–12.
- Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Гидрогеохимическая зональность и эволюция состава Кульдурских терм (Дальний Восток) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геохронология. 2015. № 6. С. 521–534.
- Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33, № 5. С. 66–79.
- Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. Хабаровск: Дальневосточный гос. мед. ун-т, 2017. 474 с.
- Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 384 с.
- Пиннекер Е.В. Закономерности распространения и формирования подземных вод // Проблемы региональной гидрогеологии. М.: Наука, 1977. 195 с.
- Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л. и др. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 5. С. 647–664.
- Поляк Б.Г., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопный состав гелия и тепловой поток — геохимический и геофизический аспекты тектогенеза // Геотектоника. 1979. № 5. С. 3–23.
- Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестн. КРАУН. Науки о Земле. 2013. Вып. 21, № 1. С. 169–182.
- Рычкова К.М. Тепловой поток Тувы по изотопно-гелиевым и геотермическим данным: Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 2009. 25 с.
- Славянов Н.Н. Термы и газы Тянь-Шаня. М.: Изд-во АН СССР, 1938.
- Сорокин А.А., Котов А.Б., Сальникова Е.Б. и др. Гранитоиды тырмо-буреинского комплекса северной части Буреинско-Цзямусинского супертеррейна Центрально-Азиатского складчатого пояса: возраст и геодинамическая позиция // Геология и геофизика. 2010. № 5. С. 717–728.
- Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А. и др. Геохимия и условия формирования Ульского термального источника (Охотоморское побережье, Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38, № 2. С. 73–85.
- Чудаев О.В., Харитонов Н.А., Челноков Г.А. и др. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. Владивосток: Дальнаука, 2017. 152 с.
- Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г. Равновесие азотных терм байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования // Геохимия. 2015. № 8. С. 720–733.
- Шестакова А.В., Гусева Н.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. № 1. С. 25–36.
- Belhai M., Fujimitsu Y., Bouchareb-Haouchine F. et al. A hydrochemical study of the Hammam Righa geothermal waters in north-central Algeria // Acta Geochimica. 2016. Vol. 35. P. 271–287.
- Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V. et al. Geochemistry of thermal Waters of continental margin of far East of Russia // Acta Geologica Sinica (English edition). 2016. Vol. 90, N 1. P. 276–284. DOI: 10.1111/1755-6724.12657.
- Bragin I.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A. et al. REY geochemistry in groundwater from Paratunka geothermal area (Kamchatka peninsula, Far East of Russia) // Environ. Earth Sci. 2018. Vol. 77. P. 376–389. DOI: 10.1007/s12665-018-7571-7.
- Bragin I.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. Geochemistry of thermal springs at Baransky volcano, Southern Kuriles (Russia) // Environ. Earth Sci. Vol. 78. P. 79–89.
- Chelnokov G., Bragin I., Kharitonova N. Hydrochemistry of thermal waters in crystalline rocks of the Sikhote-Alin ridge, far East of Russia // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 98. DOI: org/10.1051/e3sconf/20199807006
- Haskin M.A., Haskin L.A. Rare earths in European shales: a redetermination // Science. 1966. Vol. 154. P. 507–509.

Fournier R.O., Potter II R.W. A Revised and expanded silica (quartz) // Geothermometer. Geothermal Resources Council Bull. 1982. Vol. 11, P. 3–12.

Pearce J.A., Harris N.B. W., Tindle A.G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // J. Petrol. 1984. Vol. 25. P. 956–983.

Sano Y., Wakita H. Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: implications for arc tectonics and

incipient magmatism // J. Geophys. Res. Solid Earth. 1985. Vol. 90 (B10). P. 8729–8742.

Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Geol. Soc. 1989. Vol. 42. P. 313–345.

Поступила в редакцию 12.05.2020

Поступила с доработки 30.06.2020

Принята к публикации 30.06.2020