Геохимия и механизмы формирования низкоминерализованных термальных вод в массивах кристаллических пород

Харитонов Н.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, tchenat@mail.ru

Челноков Г.А.

Геологический институт РАН, г. Москва, Россия, geowater@mail.ru

Брагин И.В.

Дальневосточный институт ДВО РАН, г. Владивосток, bragin_ivan@mail.ru

Лямина Л.А., Корзун А.В., Муромец Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва

Накамура Хитоми, Ивамори Хикару

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования химического и изотопного состава природных вод ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, ^{14}C , ^3H) и газа ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) трех месторождений азотных термальных вод локализованных в массивах кристаллических толщ: Кульдур (Еврейская АО), Чистоводное (Приморский край) и Ходжи-Оби-Гарм (Таджикистан). Полученные данные, а также детальное исследование геологических и гидрогеологических особенностей территорий циркуляции этих азотных терм, позволили сделать вывод об их генезисе и условиях формирования.

Geochemistry and the formation ways of low-TDS thermal waters within the crystalline bedrocks

Kharitonova N.A.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; Far East Geological Institute of the FEB RAS, Vladivostok., tchenat@mail.ru

Chelnokov G.A.

Geological Institute RAS, Moscow, Russia, geowater@mail.ru

Bragin I.V.

Far East Geological Institute of the FEB RAS, Vladivostok, bragin_ivan@mail.ru

Liamina L.A., Korzun A.V., Muromets N.N.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow

Nakamura Hitomi, Iwamori Hikaru

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Abstract. In this study presents the chemical and isotopic data of aquifer ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, ^{14}C , ^3H) and gas ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) phases from three manifestations of nitrogen thermal groundwaters localized in crystalline bedrocks, such as Kuldur (Jewish Autonomous Region), Chistovodnoye (Primorskiy Krai) and Khodzhi-Obi-Garm (Tajikistan). Obtained results along with a detailed survey of geological and hydrogeological settings of the areas where these groundwaters circulated allowed us to conclude their genesis and the formation ways.

ВВЕДЕНИЕ

Азотные термальные воды являются значимой группой минеральных вод широко применяемой в бальнеологических целях. Эти воды используются при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, опорно-двигательного аппарата, периферической нервной системы, гинекологических, кожных и некоторых эндокринных. В настоящее время в Российской Федерации на базе азотных терм функционирует более двадцати курортов и санаториев.

Формирование азотных терм находится в тесной связи с геологическим и тектоническим строением территорий их распространения, и естественные выходы этих вод контролируются тектоническими нарушениями. Условия накопления и циркуляции данного типа вод во многом определяются характером вмещающих их горных пород. Интерес к азотным минеральным водам возник еще в начале XX столетия, и до сих пор эти термы являются популярным объектом исследования. В течении последних

двадцати лет были проведены детальные работы по изучению подобных вод во многих областях Евразии [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9].

Основной целью работы являлось определение изотопно-геохимических характеристик водной и газовой фаз термальных вод циркулирующих в массивах кристаллических толщ, и выявление механизмов и скоростей формирования их уникального геохимического облика. В качестве объектов исследования были выбраны месторождения расположенные в различных областях Евразии: Кульдур (Еврейская АО), Чистоводное (Приморский край) и Ходжи-Оби-Гарм (Таджикистан).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Во время экспедиционных исследований в 2015-2019 гг. были отобраны водные пробы из поверхностных водотоков и термальных вод (скважины, источники), а также образцы водовмещающих пород. Нестабильные параметры были измерены непосредственно на месте отбора проб. Из каждой точки опробования были отобраны образцы попутного и растворенного газа для последующих анализов. Состав свободного газа исследовался на хроматографе Shimadzu LC-20AD в ГИН РАН. Изотопный состав газовой фазы $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 был определен в МГУ им. Ломоносова, $\delta^{15}\text{N}_{\text{газ}}$ в ГИН РАН, а $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в Национальном Институте передовых промышленных наук и технологий (Япония).

Пробы воды для определения ^3H , $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ не фильтровались и отбирались в стеклянные бутылки. Макросостав и микроэлементы в воде были определены в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Изотопный анализ $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{вода}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ выполнен там же в лаборатории стабильных изотопов. Содержания ^3H определялись в ТОИ ДВО РАН.

Датирование образцов по ^{14}C проводилось в лаборатории радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии ИГ РАН и Центре изотопных исследований Университета Джорджии (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Водная фаза

Месторождение Ходжа-Оби-Гарм – является крупным бальнеоклиматическим курортом Таджикистана и расположено в высокогорной области южного Тянь-Шаня (южный склон Гиссарского хребта). Скважины находятся в делювиальных отложениях и гранитах среднепалеозойского возраста, и выводят самоизливающуюся воду из участка ее растека [2]. Дебит большинства скважин 0,3–0,8 л/сек, темпера-

тура воды варьирует от 64 до 96 °С. Воды имеют низкую минерализацию 500 мг/дм³ и pH 8,95. В них обнаружены повышенные концентрации H_2SiO_3 до 137 мг/дм³ и F^- до 15 мг/дм³. В макрокомпонентном составе преобладает натрий и гидрокарбонат.

Месторождение Чистоводное расположено на восточном побережье Приморского края, в отрогах горной системы Сихотэ-Алинь. Воды месторождения – щелочные с невысокой температурой +21,5–31,8 °С и низкой минерализацией 100–140 мг/дм³. Основные ионы – натрий и гидрокарбонат, но также обнаружены в повышенных концентрациях H_2SiO_3 – 40–50 мг/л, F^- – 1,4–3,4 мг/л и Rn – 23,75–309 Бк/кг.

Кульдурское месторождение локализовано в пределах Хинганского гидрогеологического массива [5]. Термальная площадка расположена на правом берегу р. Кульдур; на сегодняшний день на этой площадке расположено две эксплуатационные (1-87 и 2-87) и три наблюдательные (3, 5 и 3-87) скважины. Скважины 1-87 и 2-87 являются самоизливающимися. Суммарный дебит эксплуатационных скважин составляет около 2000 м³ в сутки, а водоотбор равен 1500 м³/сут. Термальная вода характеризуется высокой температурой (70–73 °С), низкой минерализацией 380–393 мг/дм³ и pH ≈ 9,5. Основным катионом в воде является натрий, а анионами – гидрокарбонат-ион и хлорид-ион. Вода содержит в повышенных концентрациях H_2SiO_3 123–127 мг/дм³ и фтор – 18–19 мг/дм³.

Полученные данные по содержанию $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (рис.1) свидетельствуют, что в водном балансе этих вод доминирует метеорная водная компонента, так как все значения ложатся вблизи глобальной линии метеорных вод. Наибольшее отклонение демонстрируют термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм, при этом больший отрицательный сдвиг по кислороду наблюдается в высокотемпературных водах скв. 1, и во флюидной фазе. Отсутствие «кислородного сдвига» показывает, что обмен изотопами между водой и вмещающими породами очень слаб. Облегченный изотопный состав вод указывает на относительно высокое положение зоны загрузки подземных вод (более 3000 м), и преобладание доли снегового питания (до 90%). Измеренные значения трития очень низкие и составляют всего 0,8 ТЕ, что указывает на их достаточно долгий период водообмена, и на отсутствии смешивания с поверхностными горизонтами грунтовых вод. Данные по содержанию ^{14}C в этих водах позволяют оценить их «возраст» примерно как 2480±25 ВР.

В водном балансе терм месторождения Кульдур преобладает инфильтрационное питание (весенне-летнее). Изменение в изотопном составе в течении трех лет мониторинга невелико, и не превышает 0,6‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и 4,0‰ для δD . Содержание трития в поверхностных водах реки Кульдур (18,5 ТЕ) характерно для поверхностных вод региона, в то время как в термальных водах значения ^3H весьма низкие 0,2–0,7 ТЕ. Такие низкие значения трития подтверждают отсутствие разбавления глубинных термальных вод приповерхностными более холодными. Данные по содержанию ^{14}C показывают, что «возраст» термальных вод этого месторождения составляет около 1720 ± 20 ВР.

В термах месторождения Чистоводное $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от -1,1 до -10,4‰, а δD лежит в диапазоне значений $-69,6 \div -73,8$ ‰. Облегченный изотопный состав воды указывает на относительно высокое положение зоны питания данных вод, которое составляет 500–1160 м. Наблюдается значимая корреляция между высотой локализации области питания термальных вод и значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$. Наши данные показывают, что питание этих терм осуществляется преимущественно за счет метеорных вод, на высоте 500 – 1160 м. Значимые содержание трития (2,3 ТЕ) указывают на незначительное разбавление термальных вод месторождения пресными аллювиальными водами.

Газовая фаза

По химическому составу газовой фазы все изученные термальные воды являются слабогазирующими, азотными с примесью инертных газов; примеси CO_2 , O_2 – незначительны. Содержание N_2 варьирует в зависимости от месторождения: его максимальное значение (97,4 об.%), наблюдается на месторождении Кульдур, а минимальное (77 об.%) на месторождении Ходжа-Оби-Гарм. Содержание остальных газов невелико (<10 об.%). Значение $\text{Ar}/\text{N}_2 \cdot 100$ в исследованных водах превышает характерное значение (1,3) для азотных терм [1]. Минимальный коэффициент фиксируется в наиболее холодных водах месторождения Чистоводное, а наибольший (3,1) – в высокотемпературных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм. Эта типичная для термальных вод закономерность образуется вследствие различной растворимости газов при изменяющихся Р-Т условиях.

На классификационной диаграмме $\text{N}_2\text{-CO}_2/100\text{-Ar} \cdot 100$ газы всех трех месторождений попадают в поле воздушного аргона, и соответственно, с высокой долей вероятности можно утверждать что азот, аргон и кислород этих терм имеет атмосферное происхождение. Полученные значения по $\delta^{15}\text{N}_{\text{газ}}$ находятся в диапазоне 0,1 – 1,0 ‰, что указывает на преимущественно ат-

мосферный генезис N_2 , однако возможно присутствие и незначительного количества корового азота. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{газ}}$ близки и составляют $-18,1 \div -22,3$ ‰ свидетельствуя о биогенном источнике CO_2 .

Рис. 1. Бинарная диаграмма соотношения δD и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных термах. На врезке представлены соотношения изотопов в природных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм

Изотопное исследование инертных газов показало, что значения $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{кор}}$ низкие, варьируют от $0,04 \times 10^{-6}$ до $0,41 \times 10^{-6}$ и близки к каноническому радиогенному R. Расчет соотношения атмосферного, корового и мантийного гелия показывает, что количество $\text{He}_{\text{кор}}$ в водах месторождений составляет 90–98%, $\text{He}_{\text{атм.}}$ – 2–7%, а $\text{He}_{\text{манти.}}$ 0,5–3%.

Ионно-катионный состав

Одним из наиболее дискуссионных вопросов при формировании азотных терм является вопрос об источниках поступления серы. Преобладающей точкой зрения является происхождения SO_4^{2-} при взаимодействии термальных вод с водовмещающими толщами, однако, существуют взгляды, согласно которым сера приносится глубинными флюидами. Нами впервые установлено содержание изотопов $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ в исследованных термах. Полученные значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ находятся в интервале $+6,1 \div +8,2$ ‰, что выше, чем содержания изотопа в магматических породах верхней мантии [8]. Утяжеление изотопа, вероятно, происходит вследствие его фракционирования в процессе бактериальной сульфатредукции.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ всех исследованных азотных терм близки ($-18,1 \div -22,3$ ‰) однозначно указывая на биогенный источник углерода в воде. Увеличение содержания карбонатных ионов происходит вследствие окисления $\text{C}_{\text{орг.}}$ почвенных и подпочвенных горизонтов зон аэрации, либо в процессе разложения органических остатков водовмещающей толщи.

Ионы Si и Na поступают в воду при растворении основного минерала интрузивных массивов

– полевого шпата. В условиях повышенных T и P наименее устойчивым в горных породах в присутствии воды является кремнезем, а его растворимость увеличивается с повышением P - T условий. Содержание F^- в термах коррелирует с карбонатными ионами, кремнием и температурой, что однозначно свидетельствует об их едином источнике. Высокие концентрации F^- в исследованных водах, по нашему мнению, обусловлены его извлечением из водовмещающих толщ, содержащих значительное количество фтор-содержащих минералов (апатита и (или) биотита). И чем более длительно взаимодействуют вода и порода, тем больше фтора аккумулируется в водном растворе, при отсутствии геохимических барьеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выявлено, что источником водной компоненты изучаемых терм являются метеорные воды, основной газовый компонент N_2 также имеет преимущественно атмосферное происхождение. Период водообмена по данным ^{14}C составляет примерно 2 тыс. лет, что представляется правдоподобным так как в кристаллических породах возможно длительное сохранение трещин и каналов в открытом состоянии. Таким образом, создаются благоприятные условия циркуляции жильных и трещинно-жильных вод. Химический состав (солевая компонента) азотных терм формируется лишь под влиянием процессов преобразования вещества вмещающих пород и микробиологических процессов. Низкая минерализация вод обусловлена плохой растворимостью водовмещающих толщ даже в условиях повышенных температур и давлений, а также отсутствием значимых количеств агрессивных сопутствующих газов (потока глубинного CO_2 , H_2S , Cl и др.) которые бы способствовали более активному переходу в раствор элементов.

Исследование выполнено при поддержке проектов РФФИ (проект 18-05-00445а и 19-55-50002 ЯФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР / Отв. ред. В.В. Иванов. – М.: Геоминвод ЦНИИ КиФ, 1968. – 120 с.
2. Демонова А.Ю., Харитонов Н.А., Корзун А.В., Сардоров А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2017. – № 5. – с. 77–84.
3. Замана Л. В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм байкальской рифтовой зоны с позиций взаимодействия в системе вода–порода // Доклады Академии Наук. – 2012. – т. 442. № 1. – с. 102–106.
4. 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.
5. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – с. 66–79.
6. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М.: Геос. – 2012. – 384 с.
7. Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – с. 647–664.
8. Фор Г.. Основы изотопной геологии. М.: Мир. – 1989. – 590 с.
9. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Александров И.А., Ивин В.В., Челнокова Б.И. Геохимия и условия формирования Ульского термального источника (Охотоморское побережье, Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. 2019. – Т. 38. – № 2. – с. 73–85.