

Олег Васильевич ЧУДАЕВ

**ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ ЗОНЫ ПЕРЕХОДА
ОТ АЗИАТСКОГО КОНТИНЕНТА
К ТИХОМУ ОКЕАНУ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Работа выполнена в Дальневосточном геологическом институте
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук

Научный консультант: д.г.-м.н., профессор, лауреат Государственной
премии СССР *С.Л. Шварцев*

Официальные оппоненты: д.г.-м.н. *Е.А. Басков*
(ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург)
д.г.-м.н. *М.Б. Букаты* (ТПУ, г. Томск)
д.х.н. *Б.Н. Рыженко* (ГЕОХИ, Москва)

Ведущая организация: Геологический институт РАН, г. Москва

Защита состоится " _____ " _____ 2002 г.

в 14³⁰ на заседании диссертационного совета по специальности
Д 212.269.03 при Томском политехническом университете.

Адрес: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 30, кор.1, ТПУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского
политехнического университета.

Автореферат разослан " _____ " _____ 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,  *В.Н. Сальников*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные гидротермальные системы широко распространены в зоне перехода от Азиатского континента к Тихому океану. Здесь сосредоточены значительные запасы подземных вод с разнообразным химическим составом и температурой, которые выводятся на поверхность вдоль ослабленных зон земной коры. Работами Б.И. Пийпа, В.В. Иванова, В.А. Аверьева, Е.А. Вакина, Н.И. Толстихина, С.И. Набоко, В.И. Кононова, Б.Г. Поляка, Е.А. Баскова, С.Н. Сурикова, В.М. Сугрובה, Ю.Ф. Манухина, В.А. Кирюхина, Г.С. Вартаняна, В.Д. Пампуры, Л.М. Лебедева, Г.А. Карпова, А.В. Кирюхина, Ю.А. Тарана созданы основополагающие представления о гидротермальных системах Дальнего Востока России. Вместе с тем, гидротермальная деятельность не ограничивается только континентальной частью зоны перехода. Продукты подводных гидротерм обнаружены в окраинных морях и глубоководных желобах Западной Пацифики, изучение которых расширяет наши представления о составе растворов, участвующих в преобразовании пород океанического дна.

Развитие идей самоорганизации процессов в системе вода-порода и их стадийности (Шварцев, 1978, 1996, 1998), создают новую методологическую основу для изучения подземных вод. Наряду с этим, появление в последнем десятилетии высокоточных аналитических методов и расширение возможностей компьютерного моделирования способствуют более глубокому пониманию физико-химических процессов, происходящих в системе вода – порода. К сожалению, Дальний Восток России в этом отношении изучен недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование состава, условий формирования и генезиса современных гидротерм в зоне перехода от Азиатского континента к Тихому океану.

Достижение этой цели требует решить следующие задачи:

1. Исследовать современными аналитическими методами состав вод и газов в гидротермах, локализованных в тектонически активных областях Дальнего Востока России на Сихотэ-Алине и Камчатке.
2. На основе новых данных исследовать равновесие реакций в системе вода – порода и установить основные факторы, влияющие на состав вод. Определить химическую эволюцию вод в цикле: атмосферные осадки – грунтовые воды – минеральные. Выявить закономерности региональных вариаций состава вод в различных геодинамических обстановках Сихотэ-Алиня и Камчатки.
3. Определить генезис воды и газов в изученных системах на основе оригинальных данных по изотопам и их отношениям в воде ($\delta^{18}\text{O}$, D , $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), газах ($\delta^{13}\text{C}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, ^{84}Kr , ^{132}Xe и другие), вмещающих породах и минералах ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).
4. Восстановить основные физико-химические параметры формирования морских гидротермальных систем на основе результатов, полученных диссертантом по гидротермальному метаморфизму пород 2-го и 3-го слоев океанической коры.

Фактический материал и вклад автора

Диссертант использовал материал, полученный им в ходе выполнения международных проектов ИНТАС "Минеральные воды Приморья" и "Уникальные гидротермальные

системы Камчатки", в которых он был ответственным исполнителем, а в камчатском проекте – также координатором российской команды. В рамках выполнения этих проектов в его задачу входило: отбор проб и их подготовка к анализу, интерпретация полученных данных, написание научных отчетов и статей. Всего опробовано и проанализировано около 200 проявлений вод. Диссертант руководил проектом РФФИ "Гидрогеохимические типы и условия образования азотных термальных и холодных углекислых вод Сихотэ-Алиня" (98-05-65377). Им изучено более 30 проявлений вод, что позволило получить уникальные данные по редкоземельным элементам и изотопным отношениям инертных газов. Вместе с анализом вод диссертантом отобраны и проанализированы водовмещающие породы (минеральный и химический составы).

Морские исследования молодых гидротермальных систем изучались диссертантом в рейсах НИС "Вулканолог" (1979 г.), "Менделеев" (1982 г.), "Академик А. Виноградов" (1983, 1984 гг.), "Академик Несмеянов" (1986 г.), и др. Всего проанализировано более 100 проб пород и осадков, содержащих следы гидротермальной деятельности. Наряду с этим он изучал керн скважин по проектам "DSDP" и "ODP" и разрезы офиолитов (с-в Камчатки и о. Кипр), которые сохранили геохимические и минералогические черты низкотемпературного океанического гидротермального метаморфизма.

Расчеты равновесия физико-химических реакций в системе вода-порода были выполнены диссертантом с использованием программных средств Селектор-С и SOLMINEQ.

Все теоретические разделы диссертации выполнены лично автором. Основные положения диссертации и выводы опубликованы в печати.

Основные защищаемые положения

1. Гидротермальные системы Сихотэ-Алиня и Камчатки формируются под действием трех составляющих. Источники водного питания по данным изотопных отношений кислорода и водорода формируются главным образом за счет метеорных вод. Химические компоненты воды образуются в результате химических реакций в системе вода – порода. Газовая компонента вод имеет разное происхождение (воздушное, глубинное и др.). Кислотно-щелочные свойства вод, их температура, продолжительность взаимодействия с окружающими породами, существенно влияют на накопление химических элементов в водах. Региональные вариации состава подземных вод определяются конкретными геолого-гидрогеологическими условиями района (состав и проницаемость водовмещающих пород, скорость водообмена, глубина проникновения вод, величина теплового потока и др.).

2. Компьютерное моделирование и расчеты физико-химического равновесия реакций в системе вода-минерал показали, что воды неравновесны к первичным алюмосиликатам и равновесны по отношению к вторичным минералам. Это же подтверждается природными наблюдениями за составом вод и вторичными минералами. Воды, образующиеся вне вулканических центров (углекислые холодные и азотные щелочные термы), пересыщены, как правило, по отношению к глинистым минералам цеолитам и альбиту. Для зон современного вулканизма (Мутновский и Узон-Гейзерный районы) в областях разгрузки корневого водного потока (Cl-Na воды) калиевый метасоматоз является определяющим, а на периферии систем в областях питания (HCO₃-SO₄-Ca-Na воды) характерна более низкотемпературная альбит-цеолитовая ассоциация.

3. Полученные впервые данные по редкоземельным элементам (РЗЭ) позволили установить, что самые высокие концентрации наблюдаются в кислых водах.

Профиль распределения РЗЭ отражает, с одной стороны, распределение их в минерале хозяине, и с другой – скорость водообмена. Сходный профиль распределения РЗЭ в водах Сихотэ-Алиня свидетельствует об одном источнике их поступления – в основном за счет растворения плагиоклазов. Растворение сульфидных минералов (Неробинское проявление), приводит к резкому изменению профиля РЗЭ.

4. Разогретая морская вода участвует в гидротермальном преобразовании пород 2-го и 3-го слоев океанической коры желобов Западной Пацифики. Это подтверждается стабильными изотопами кислорода и водорода в минералах и компьютерным моделированием. В то же время в формировании серпентиновых минералов ультрамафитов 3-го слоя, наряду с морской водой, принимают участие более глубокие воды, сформированные за счет дегидратации субдуцируемой плиты.

Научная новизна результатов исследования

1. Впервые получен и обобщен большой фактический материал (в первую очередь аналитический, по широкому спектру химических элементов, включая микроэлементы, РЗЭ, и изотопы) по гидротермам Сихотэ-Алиня и Камчатки.

2. Рассмотрены причины изменения химического состава вод в цикле атмосферные осадки – грунтовые воды – минерализованные и определены причины региональных вариаций подземных вод. Показано, что повышение температуры азотных термальных вод от юга Сихотэ-Алиня (Чистоводненская группа) на север (Амгинская, Тумнинская и Аненская группы) вдоль побережья Японского моря свидетельствует об увеличении теплового потока в этом направлении, обусловленное разуплотнением коры и, как следствие, появление здесь молодого плиоценового вулканизма. Увеличение температуры вод привело к повышению концентраций в первую очередь кремнезема и натрия.

3. Показано, что характер распределения РЗЭ и низкая минерализация вод свидетельствуют о высокой скорости водообмена в геологических структурах. В углекислых водах РЗЭ мигрируют преимущественно в виде комплекса с гидрокарбонат-ионом и в адсорбированной форме, на тонких коллоидах гидроокислов железа.

4. Использование собственных и литературных данных по химическому составу и вторичным минералам водовмещающих пород, а также компьютерное моделирование позволили оценить вклад пород в формирование солевого состава вод. Состав большинства термальных источников, выходящих на поверхность в Паратунском и Мутновском геотермальных районов, формируется за счет взаимодействия вода-порода и разбавления глубоких вод близповерхностными.

5. Изотопные отношения кислорода и водорода в серпентиновых минералах желобов Западной Пацифики свидетельствуют, что в процессе гидротермального метаморфизма пород 3-его слоя океанической коры наряду с морской водой участвуют воды глубинного происхождения.

Практическая ценность работы

Созданная база данных по составу вод является основой для решения практических задач в самых различных областях гидрогеологии и геологии. Раскрытие закономерностей формирования солевого состава вод зон активного водообмена на Сихотэ-Алине и в областях активного вулканизма на Камчатке позволяет оценивать процессы современного рудообразования с новых позиций. На примере Неробинского проявления, имеющего специфический состав вод, показано, что он формируется под влиянием сульфидной минерализации, расположенной на водосборе.

Геохимические признаки: рН, Eh вод, содержание в них Al, Pb, Zn, As и других элементов могут служить хорошим поисковым критерием обнаружения рудных скоплений в этом районе.

Полученные данные создают практическую основу для рационального использования минеральных вод этой громадной территории. Применение для питьевых целей углекислых вод Сихотэ-Алиня и Камчатки (Малкинские воды) накладывает определенные ограничения на содержание в них целого ряда элементов, оказывающих токсикологическое воздействие на организм. Анализ соответствия углекислых вод российским и международным стандартам показал, что для большинства углекислых источников наблюдается превышение в несколько раз ПДК по барии, железу, кремнию, литию, рубидию, марганцу и другим элементам, а Неробинском источнике превышение в 3 раза по мышьяку. Индексы насыщения, рассчитанные для вод Паратунской гидротермальной системы, позволяют оценить порог температур, при которых возможно осаждение тех или иных минералов во время транспортировки термальных вод по трубопроводам.

Апробация работы

По теме диссертации опубликована 29 работ, включая 4 монографии. Результаты исследований были представлены на совещаниях различного уровня, в России, и за рубежом, в том числе на 28-м, 29-м и 30-м международных геологических конгрессах (Вашингтон, 1989 г., Киото, 1992 г., Пекин, 1996 г.), международных симпозиумах взаимодействие вода-порода (Water-Rock Interaction) Молверн, Англия, 1989 г; Парк-сити, США, 1992 г; Владивосток, Россия, 1995 г; Таупо, Новая Зеландия, 1998 г; Каглиари, Италия, 2001 г, международной Гольдшмитовской конференции (Гейдельберг, Германия, 1996 г), международной конференции по термальным водам (SITH, Наконе, Япония, 1997 г), международной конференции по геохимии поверхностной оболочки Земли (Рекьявик, Исландия, 1999 г), международной научной конференции по фундаментальным проблемам воды и водных ресурсов, Томск, 2000 г), научно-практической конференции "Минеральные воды Дальнего Востока" (Владивосток, 2001 г.).

Объем работы

Работа состоит из Введения, пяти глав, основных выводов и литературы. Текст – 267 стр., таблиц – 36, иллюстраций – 111 и фотографий – 5.

Диссертация выполнена в лаборатории океанического литогенеза и рудообразования ДВГИ ДВО РАН в 1980-2001 гг. Автор признателен всем сотрудникам лаборатории Ю.Г. Волохину, Е.Д. Петраченко, Е.В. Михайлику, Н.Н. Баринову, Л.Б. Хершбергу, Н.А. Чепкой, Г.А. Челнокову, Н.А. Груде, Г.А. Юдиной, С.П. Славкиной, а также ее первому заведующему В.Б. Курносову и директору ДВГИ ДВО РАН, члену – корреспонденту РАН А.И. Ханчуку за поддержку на всех этапах работы.

На разных этапах работы автора поддерживали и консультировали В.А. Чудаева, О.В. Авченко, А.Н. Челноков, Б.И. Челнокова, С.Л. Шварцев, Е.В. Пиннекер, Б.И. Писсарский, Г.А. Карпов, В.М. Округин, Р.А. Шувалов, П.В. Маркевич, С.А. Щека, Л.П. Плюснина, Г.Г. Лихойдов, З.Г. Бадрединов и многие другие которым автор выражает свою благодарность.

Автор благодарит зарубежных коллег, оказавших неоценимую помощь в проведении аналитических работ, проф. М. Эдмундса и д-ра П. Шанда (Англия), д-ров К. Сугимори, М. Кусакабе, и Н. Нагао (Япония), д-ров И. Караку и Дж. Сордсена (США).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе подробно рассмотрены вопросы терминологии и классификации природных вод, а также обоснования выбора аналитических методов и приемов для решения поставленных задач.

1.1. Определения и понятия

Из многообразия определений термина "*гидротермальная система*" в работе принято определение В.И. Кононова (Кононов, 1983) и Г. Мишара (Michard, 1991).

В работе использованы понятия *метеорная, магматическая и первозданная вода*. Под метеорной понимается вода, возникшая в земной коре за счет инфильтрации из атмосферы. Магматической водой считается вода, находящаяся в равновесии с магмой, вне зависимости от ее начального происхождения. Под первозданной (ювенильной) водой понимается глубинная вода, которая никогда не была вовлечена в гидросферу. Учитывая взаимодействие коры и мантии, например, в зоне субдукции, первозданная вода остается чисто гипотетической.

В работе подробно рассмотрены вопросы классификации природных вод. При *классификации вод* диссертант использовал основные ионы, соотношение которых на треугольной диаграмме определяло тип воды. К названию типа воды добавлялось определение их газового состава.

Существует несколько подходов к определению *минерализации вод*: расчетный (суммирование ионов + SiO_2), и экспериментальный (по весу осадка, оставшегося после выпаривания воды, обычно при температуре 105-180°C). В последние годы за рубежом в этих целях широко используется электрокондуктивность – SEC (specific electrical conductivity), которая замеряется инструментально – *in situ*. С помощью коэффициента (0.55-0.76) SEC переводится в минерализацию – TDS (total dissolved solid). В данной работе минерализация вод определялась как через электрокондуктивность, так и расчетным путем.

В работе используется понятие "*зона активного водообмена*". Под ней понимается область земной коры, как правило, первые сотни метров, а в разломных зонах первые километры от поверхности, в пределах которой происходит активная циркуляция вод. Существующие гидрогеохимические критерии позволяют достаточно уверенно отличать воды, формируемые в зоне активного водообмена, от застойных (Шварцев, 1998 и др.).

Под *зоной перехода* от Азиатского материка к Тихому океану принимается точка зрения В.Е. Хаина (1971), Ю.М. Пущаровского (1972), Г.Б. Удинцева (1972) и др., которые считают, что западной границей этой области являются вулканические пояса и смежные территории, а за восточную границу принимаются глубоководные желоба.

1.2. Аналитические методы и подходы при изучении геохимии вод и водовмещающих пород

Методические приемы и подходы при изучении состава вод являются основополагающей частью гидрогеологических и гидрогеохимических исследований.

Поэтому выбору методов анализа вод в работе уделялось особое внимание. Был использован как отечественный, так и зарубежный опыты. Процедура опробования и лабораторный анализ вод и газов приведена на рис. 1.

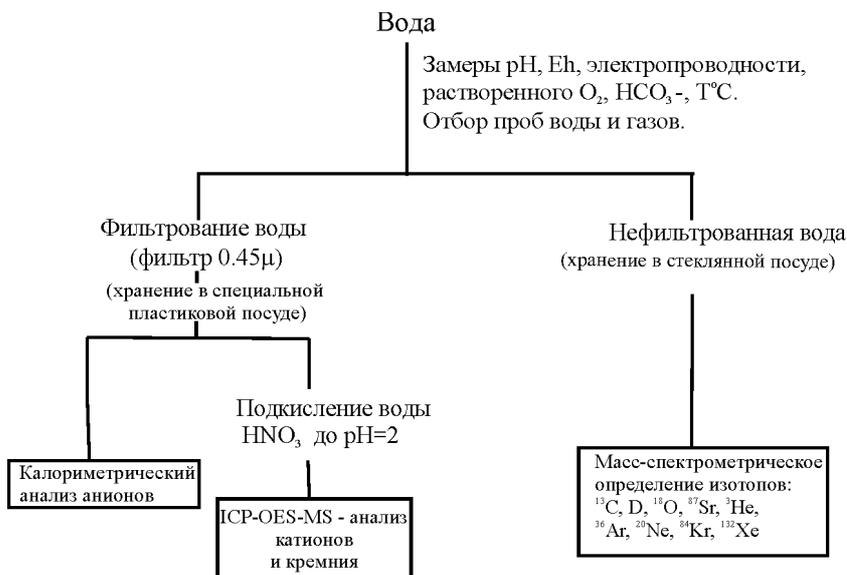


Рис.1. Аналитические методы и приемы, используемые в работе.

Виды работ помещенные в прямоугольники, проводились в лабораторных условиях, остальные процедуры – в полевых (in situ)

Важной частью полевых исследований были замеры in situ нестабильных параметров воды: pH, Eh, электропроводность (SEC), растворенный кислород (DO), содержание гидрокарбонат иона (HCO_3^-) и др. Для этой цели использовалась портативная полевая лаборатория, основу которой составлял микропроцессор M90, снабженный сменными pH, Eh, SEC, DO электродами. Титрование проводилось на цифровой установке фирмы "Nash". Аналитические лабораторные работы включали в себя комплекс современных методов. Основные ионы, микроэлементы и РЗЭ определялись методами, основанными на индуктивно-связанной плазме (ICP) – оптический (ICP-OES) и масс-спектрометрический (ICP-MS) варианты. Концентрации анионов измерялись калориметрическим методом. Стабильные изотопы кислорода, водорода, углерода и стронция, а также изотопы инертных газов: гелия, аргона, неона, криптона определялись на масс-спектрометрах. Основной объем лабораторных работ был выполнен в химической лаборатории Британской геологической службы (Великобритания), Токийском университете и Университете Окаяма (Япония).

В работе использовались методы компьютерного моделирования и расчета физико-химического равновесия в системе вода – минерал. Среди многообразия существующих программ как отечественных (Селектор, Gibbs, MIF, SONJ, SONE-23-4 и др.) так и зарубежных (GEOCHEM-PC, MINEQL+, PHREEQC, PHRQPITZ,

REACT, SOLMINEQ, WATERQ4F и др.) использовался пакет программ: **SOLMINEQ – 94**, **SOLMINEQ GW**, Kharaka et al., 1988, 1994; Hitchon et al., 1999) и **Селектор-С** (Карпов, 1997).

Глава 2. ГИДРОТЕРМЫ СИХОТЭ-АЛИНЯ

В главе описано геологическое и гидрогеологическое строение территории, показано расположение углекислых холодных и термальных вод Сихотэ-Алиня. Подробно рассмотрен химический состав воды и растворенных в ней газов. Особое внимание уделено изотопному составу кислорода, водорода, углерода, благородных газов.

В пределах Сихотэ-Алиня (Приморья) выделяются три крупные гидрогеологические области с востока на запад: Сихотэ-Алинская, Лаоелин-Гродековская и Приморская. Каждый из массивов подразделяется на несколько гидрогеологических провинций (Рынков 1988; Челноков, 1994, 1997). Сихотэ-Алинский массив – наиболее крупный в Приморье, он занимает около 70% его территории. Для этого массива характерны в основном напорные и безнапорные трещинные и трещинно-жильные воды, распространенные преимущественно в кайнозойских и докайнозойских скальных породах. Проявления углекислых и термальных вод сосредоточены, главным образом, в Сихотэ-Алинском гидрогеологическом массиве, за исключением Шмаковской группы, расположенной на границе двух массивов Сихотэ-Алинского и Приморского. Проявления "Раковское и "Глуховское" тяготеют к Приморскому гидрогеологическому массиву.

Рассмотрим более подробно углекислые и азотные термальные воды Сихотэ-Алиня.

2.1. Углекислые воды Сихотэ-Алиня

Среди большого разнообразия проявлений углекислых минеральных вод в работе рассмотрены несколько групп, которые располагаются вкрест простирания основных геологических структур Сихотэ-Алиня (сочленение древнего Ханкайского массива и структур Западного Сихотэ-Алиня, с одной стороны, и вулканогена мелового возраста, расположенного вдоль побережья Японского моря, – с другой). Каждая из выбранных групп характеризуется своими физико-географическими условиями: климатом (резко континентальный на западе и прибрежно-морской на востоке), орографией (равнинный рельеф на западе, горный в центральной части и на побережье) и почвами (лесные горнотундровые в центральной и восточной частях, степные на западе). Изучены следующие группы углекислых вод: Шмаковская и Шетухинская – Западный Сихотэ-Алинь; Самаркинская и Ленино – Центральной Сихотэ-Алинь. Нижние Лужки и Горноводненская группы расположены на Восточном Сихотэ-Алине (рис. 2).

2.1.1. Западный Сихотэ-Алинь. Геохимическая характеристика вод

В пределах этой территории рассмотрены крупнейшее на Дальнем Востоке Шмаковское месторождение (проявления: Медвежье, Уссурский участок – скв. 4Э, Остросопочное, Старошмаковское и Авдеевское) и Шетухинская группа углекислых вод (источники: Большой ключ, Неробинский и Фабричный).

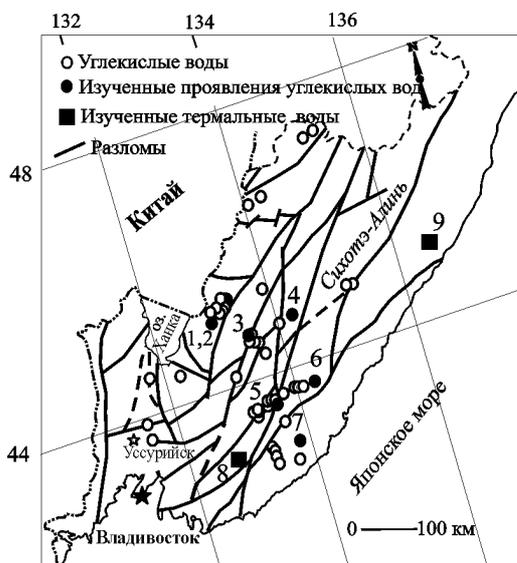


Рис. 2. Расположение холодных углекислых вод и термальных азотных на схеме разломов Сихотэ-Алиня.

Изученные группы вод: 1, 2 – Медвежий и Авдеевский, 3 – Большой ключ, 4 – Садовый, 5 – Нарзанный, 6 – Нижние Лужки, 7 – Горноводный, 8 – Чистоводное, 9 – Амгу

Zn выше в Авдеевском источнике (табл. 1). По содержанию Rb воды Остросопочного, Авдеевского и Старошмаковского превосходят Медвежий и Уссурийский. По Sr картина обратная. Медвежье имеет самые высокие содержания Cs и U, что вполне объяснимо, если учесть, что этот источник локализован в приконтактной части гранитного массива. По концентрации Ва выделяются Остросопочный и Старошмаковский участки, где его максимальное содержание равно 225 мкг/л, тогда как в Медвежьем падает до 60 мкг/л, а на Уссурийском до 46.1 мкг/л (табл. 1).

В работе подробно рассмотрены причины подобного распределения элементов и показано, что поведение элементов в углекислых водах на каждом участке контролируется содержанием гидрокарбонат-иона, типом вмещающих пород, скоростью водообмена и степенью разбавления пресными водами.

Шетухинская группа. Воды слабокислые, pH = 5.15-5.18. Электропроводность последовательно снижается от ист. Большие ключи (2056 $\mu\text{S}/\text{cm}$) до Неробинского

Шмаковская группа. Воды слабокислые, pH варьирует от 5.03 до 6.01. Замеренная электропроводность (SEC) изменяется от 218 до 1899 $\mu\text{S}/\text{cm}$, причем минимальные значения характерны для источника Авдеевского, максимальные – для Медвежьего. По уровню минерализации выделяются две группы вод: слабоминерализованные – с $\text{SEC} < 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ и умеренно минерализованные – с $\text{SEC} > 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$. По соотношению основных ионов воды преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые. Атмосферные осадки имеют гидрокарбонатно-натриевый состав. Пресные подземные воды, занимают промежуточное положение. Таким образом, в ряду дождевые воды – пресные (подземные) – углекислые минеральные происходит инверсия натрия на кальций, а в составе анионов возрастает доля гидрокарбонат-иона (табл. 1).

Различия в общей минерализации вод определяют уровень содержания микроэлементов. Так, концентрация Si, Fe, Zr, B, Li, Be, Ni в целом выше в углекислых водах, имеющих более высокую минерализацию (Медвежий, Остросопочный, Уссурийский) по сравнению с Авдеевским, характеризующимся более низкой минерализацией. В то же время концентрация Cu и

Таблица 1

Состав углекислых, азотных и пресных подземных вод Сихотэ-Алиня

№ пробы	T(°C)	pH	Eh, мВ	δD, ‰	δ ¹⁸ O, ‰	SEC, μS/cm	Na ⁺ , мг/л	K ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	
26	8,6	5,86		-84,3	-12,61	1899	32,6	2,04	283	109	1617	<0,2	
28	7,7	5,88		-95,3	-13,92	2056	63,4	2,97	413	42,7	1807	9,28	
64	7,6	5,15	403	-95,4	-14,41	518	18,3	1,36	58,5	5,46	284,2	6,68	
71	8,4	5,7	374	-101,7	-13,49	672	21,5	1,02	76,8	23	434,8	9,15	
55	5,8	5,83		-95,2	-13,3	1853	31,3	3,09	335	64,2	1491	17	
48	13,9	5,72		-95,1	-12,72	1156	84,5	3,9	161	11,9	853,4	<0,2	
84	7,5	6,04	133	-81	-11,74	1384	58,6	2,03	303	17,9	1158	26,6	
5	30,7	8,99	364	-70	-10,8		25,3	0,35	4,34	0,04	56	5,69	
92	34,5	9,08		-97	-12,9		34,4	0,4	2	0,04	57,3	13,6	
100	10,5	6,48		-92	-12,5	179,2	16	1	18,1	5,18	76,8	6,4	
D-1		5,5					4,5	0,16	0,09	0,08	1,7	1	
Ср.		6,9					45	4,6	44	18,6	174	75,1	
№ пробы	Cl, мг/л	F, мг/л	Br, мкг/л	I, мкг/л	Si, мг/л	Fe _{обш.} , мг/л	Mn, мг/л	Zr, мкг/л	B, мкг/л	Li, мкг/л	Be, мкг/л	Al, мкг/л	Cr, мкг/л
26	2,2	0,78	15	4	29	20,8	0,538	107	100	176	8,61	75,79	2,95
28	1,4	0,08	11	3	22,4	14,6	0,949	8	210	258	1,34	9,8	1,42
64	0,9	4,5	13	2	24,2	24,3	1,21		50	61,73	7,45	1950	1,82
71	0,6	0,09	10	3	17,3	7,31	1,2			29,12	0,09	8,3	1,37
55	2,2	0,49	14	2	24,3	20,5	0,965	<6	<12	198	2,89	32,42	0,85
48	3,3	0,09	13	2	15	30,3	0,858	<6	50	745	0,66	18,28	1,86
84	2,8	1,05	11	2	21,2	12	4,14	29	<12	262	10,59	52,25	1,36
5	2,4	3,9	8	1,2	14,8					46,17	0,05	17,01	1,57
92	3,6	0,9	13	1,5	21,9					6,26	0,03	11,87	0,63
100	3,4	1,16	29	6	17,6	0,024	0,002	10	10	14,3	0,05	6,59	0,9
D-1	0,9					0,007	0,004			0,77	0,03	3,1	0,1
Ср.	47	0,45	183	16	8,13	0,55	0,049	7,3	42	14		279	2,9
№ пробы	Co, мкг/л	Ni, мкг/л	Cu, мкг/л	Zn, мкг/л	As, мкг/л	Rb, мкг/л	Sr, мкг/л	Mo, мкг/л	Cd, мкг/л	Cs, мкг/л	Ba, мкг/л	Pb, мкг/л	U, мкг/л
26	4,94	23,5	<0,16	<1	<0,56	5,61	1100	<0,42	0,11	0,38	60,5	<0,1	1,81
28	1,97	13,18	0,78	9,22	1,22	4,44	4290	<0,42	<0,05	0,31	332	<0,1	0,2
64	2,05	4,33	0,1	7,27	155,26	5,85	260	0,44	1,57	2,45	18,7	6,29	0,18
71	6,28	11,74	0,11	7,47	0,7	0,88	921	<0,2	<0,06	0,28	104	<0,03	<0,1
55	0,75	8,78	1,01	4,42	0,47	24,01	2250	<0,35	0,08	7,11	134	0,45	0,11
48	1,15	5,05	5,57	16,29	10,12	7,89	2220	1,07	0,09	1,01	433	0,35	0,23
84	1,58	14,51	0,36	23,71	2,9	8,35	1930	3,75	<0,06	11,68	128	0,04	5,1
5	0,02	0,35	0,9	1,95		0,25	42,93	15,6			0,57	0,003	5,91
92	0,03	0,42	0,38	2,35		1,65	24,35	21,98			0,78	0,13	0,05
100	0,05	1,15	0,91	101	0,18	0,81	73,8	0,51	<0,11	0,23	101	0,17	2,03
D-1	0,02				0,2	0,4	2,3		0,3		1,6	0,2	
Ср.		3,3	5,6	34	2,1	22	185	2,1			20	2,2	3,4

Примечание. В таблице представлены анализы вод, с максимальной минерализацией для каждой группы. Источники: 26 – Медвежий; 28 – Большой ключ; 64 – Неробинский; 71 – Садовый; 55 – Нарзанный; 48 – Нижние Лужки; 84 – Горноводное; 5 – Чистоводное; 92 – Амгу; 100 – пресные воды п. Глазьевка; D-1 – дождь п. Кировка. Ср. – среднее по водам зоны гипергенеза (Шварцев, 1998)

(518 $\mu\text{S}/\text{cm}$). В ист. Фабричный значение электропроводности занимает промежуточное положение (1615 $\mu\text{S}/\text{cm}$). По составу анионов все воды принадлежат к одному типу – гидрокарбонатному, включая пресные подземные воды. Содержание гидрокарбонат-иона последовательно увеличивается в ряду дождевая вода – пресная (подземная) – минеральная. По соотношению основных катионов, все минеральные воды попадают в поле кальциевых вод, включая и пресные. В ряду дождевые воды – пресные (подземные) – углекислые минеральные происходит последовательное увеличение Ca/Na отношения (от 0.04 до 6.5).

Содержание других элементов и компонентов различно, что отражает индивидуальные гидрогеохимические черты каждого источника. Хотя общая минерализация вод самая низкая в Неробинском источнике, концентрация Fe, Mn, Si, F, Al, Zn, As, Mo, Cd, Cs, Pb здесь значительно выше, чем в других. (табл. 1). Это связано с проявлением на водосборе сульфидной минерализации. Характерно, что для Неробинского источника отмечается самое высокое среди углекислых вод значение Eh (+403 мВ) и пониженная кислотность. Наличие повышенных концентраций указанных элементов в водах может служить хорошим поисковым признаком для обнаружения на глубине сульфидных руд (Pb, Zn, Fe и др.). В ист. Большой ключ заметно выше содержание B, Sr, Li, Ba, U. Анализ пресных грунтовых вод показал, что, несмотря на низкий уровень концентраций в них практически всех элементов по сравнению с минеральными, по содержанию Cu, Mo, Zn, As, Ba, U они приближаются к последним.

2.1.2. Центральный Сихотэ-Алинь. Геохимическая характеристика вод

Среди углекислых вод Центрального Сихотэ-Алиня в работе рассмотрены Самаркинская (ист. Садовый –1 и Садовый-2) и Ленинская (ист. Парубский, Пуховский и Нарзанный) группы, расположенные в Самаркинском аккреционном комплексе.

Самаркинская группа. Циркуляция вод осуществляется преимущественно в верхней трещиноватой зоне. Оба источника малобетные, во втором отмечено содержание растворенного кислорода до 0.3 мг/л, что свидетельствует о влиянии близповерхностных вод. Воды слабокислые с pH = 5.3-5.7. Электропроводность невысокая по сравнению с рассмотренными выше углекислыми водами (608-672 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Воды Садового источника попадают в поле гидрокарбонатно – кальциевых вод. Концентрация гидрокарбонат-иона невелика – 405-434 мкг/л. Соотношение Ca/Na равно 3.6. Как и для остальных групп, в ряду дождевая вода – пресная(подземная) – минеральная происходит увеличение доли кальция. По другим элементам опробованные воды соответствуют рассмотренным выше, имеющим такой же уровень гидрокарбонат-иона. Можно отметить несколько повышенное содержание в них Co (6.2 мкг/л) и Cu (1.68 мкг/л), табл. 1.

Ленинская группа. Эта группа расположена в зоне влияния крупнейшего на Сихотэ-Алине Центрального разлома.). Электропроводность максимальная в Нарзанном (1853 $\mu\text{S}/\text{cm}$), минимальная в Парубском (113.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$), в Пуховском она равна 297 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Все три источника располагаются в поле преимущественно кальциевых вод. Максимальное содержание кальция характерно для Нарзанного (335 мг/л) минимальное – для Парубского (всего 4.88 мг/л). По составу анионов воды гидрокарбонатные, содержание гидрокарбонат-иона нарастает от Парубского (36.7 мг/л) к Нарзанному (1491.3 мг/л). Пуховский источник занимает промежуточное положение и содержание HCO_3^- в нем достигает 155 мг/л. (табл. 1).

Заметные различия между отдельными источниками наблюдаются и в составе целого ряда элементов. Для Парубского, с минимальной минерализацией, отмечаются минимальные содержания для данной группы по Si, Fe, Mn, Zn, Ni, Rb, Cs, Sr, Ba, и более высокие Al, Ga, Pb. Для Нарзанного высокоминерализованного источника характерны повышенные концентрации Fe, Mn, Li, Be, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, U и соответственно наименьшие содержания Al, Cr, Zn, As (табл.1) Ист. Пуховской занимает промежуточное положение, по одним компонентам он ближе к Парубскому, по другим – к Нарзанному.

2.1.3. Восточный Сихотэ-Алинь. Геохимическая характеристика вод

В работе подробно рассмотрены воды Нижних Лужков и месторождение Горноводное. Проявления этих вод расположены в пределах крупнейшего на Дальнем Востоке Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса – наложенной структуры мелового возраста, протягивающейся вдоль побережья Японского моря с юга Приморья на север. В гидрогеологическом плане это Восточно-Сихотэ-Алинская гидрогеологическая провинция с характерными чертами гидрогеологии, присущими для молодых вулканогенов (Кирюхин и др. 1989). Для нее типичны трещинные и поровые воды.

Нижне – Лужковская группа. Источник и скважина локализованы в пределах Лужковской вулcano-тектонической депрессии (Фремд, Рыбалко, 1972). Вулканогенные породы занимают основной объем территории и представлены риолитами, перлитами, дацитами, игнимбритами. Воды характеризуются $pH = 5.72$ и электропроводностью $1156 \mu S/cm$. Гидрокарбонат-иона содержится 853.4 мг/л . Электропроводность в скважине 5 значительно выше ($2450 \mu S/cm$), чем в источнике. Также вдвое выше содержание $НСО_3^-$ - 1638 мг/л . По составу катионов воды характеризуются преобладанием кальция над остальными катионами (отношение $Ca/Na = 1.9$). Характерно низкое содержание магния. Отношение Ca/Mg в источнике, скважине и речной воде близки и равно $6-7$. Среди анионов преобладает гидрокарбонат-ион. Отличительной особенностью данных вод от рассмотренных выше, является крайне низкое содержание сульфат-иона ($<0.3 \text{ мг/л}$). Содержание остальных элементов в основном определяется их уровнем в окружающих породах и общей минерализацией вод. Можно отметить, повышенные, по сравнению с пресными водами, содержания В, Li, Be, Ga, Ge, Sr, Ba, Pd, табл. 1.

Горноводненская группа. Она располагается в пределах Ольгинской вулcano-тектонической структуры (Фремд, Рыбалко, 1972), заполненной эффузивными породами верхнего мела. По составу основных катионов воды кальциевые, за исключением скважины, расположенной на Юргановском участке, где воды натриево-кальциевые. По составу анионов воды гидрокарбонатные. Соответственно, концентрация гидрокарбонат-иона возрастает от дождевых к грунтовым (пресным), углекислым минеральным. В этом же направлении возрастает и минерализация. Среди остальных элементов отметим высокие концентрации, в сравнении с пресными водами, В, Li, Be, Ga, Ge, Sr, Mo, Cs и др (табл. 1).

2.1.4. Черты сходства и различия химического состава углекислых вод

В работе рассмотрены изменения химического состава вод в различных геолого-гидрогеологических условиях. Подробно описано поведение редкоземельных элементов и определены причины их концентрирования в водах.

Основные ионы и микроэлементы. В ряду различий между группами вод Сихотэ-Алиня с запада на восток можно отметить следующее. Магний убывает, в то же время концентрация натрия и калия возрастает, что в определенной мере отражает различие состава пород водосбора. Концентрация хлор-иона практически не меняется на всем профиле. Заметна тенденция возрастания сульфат – иона с запада на восток Сихотэ-Алиня. Содержание HCO_3^- и pH связаны между собой экспоненциальной зависимостью в интервале pH 5-6 (рис. 3). Подобная связь обнаруживается между pH и основными катионами. Фактически количество гидрокарбонат-иона

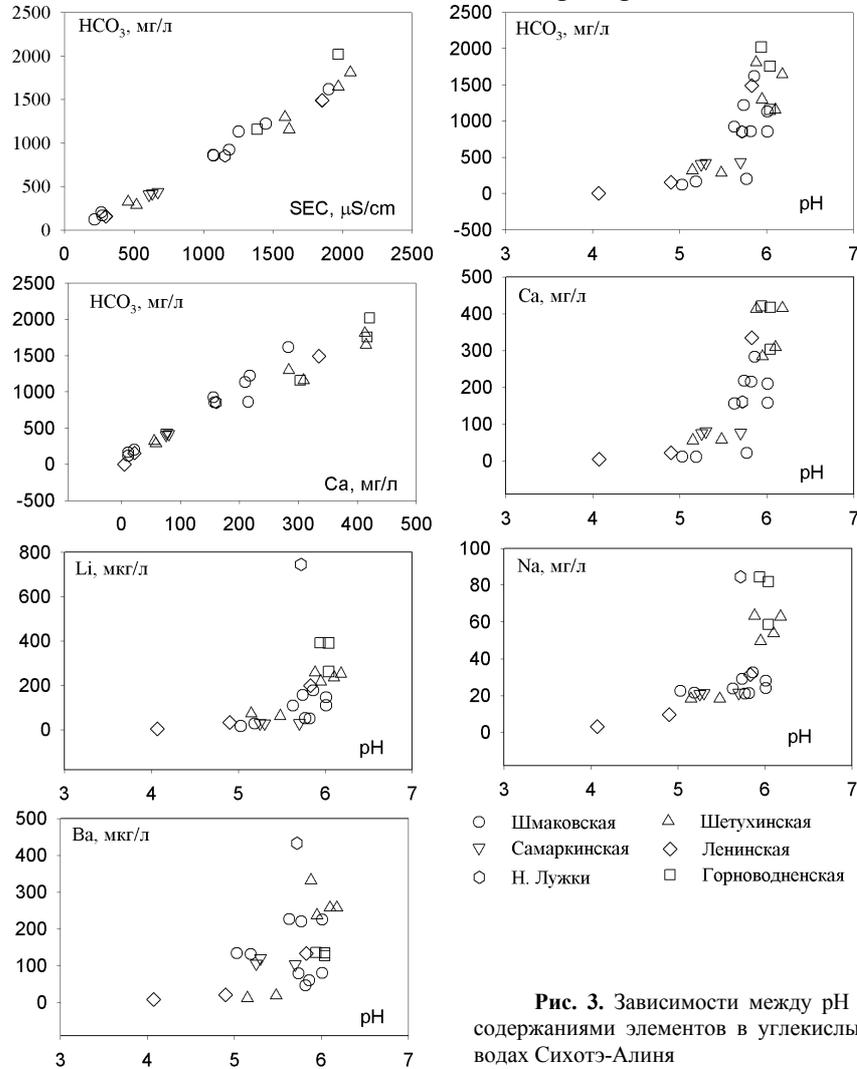
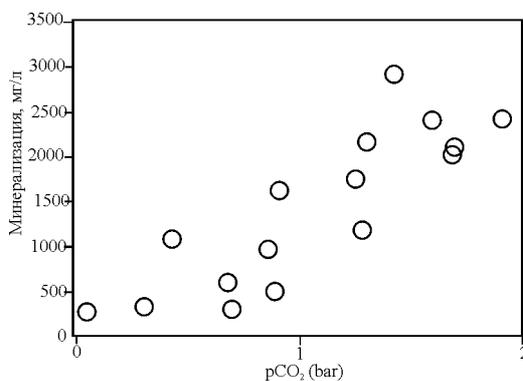


Рис. 3. Зависимости между pH и содержаниями элементов в углекислых водах Сихотэ-Алиня

контролирует pH раствора и концентрации основных и некоторых других катионов. Увеличение минерализации и одновременно pH в обычных грунтовых водах С.Л. Шварцев (1998) объясняет действием двух факторов: увеличение концентрации HCO_3^- и уменьшение парциального давления CO_2 . В случае углекислых минеральных вод, когда в систему в избытке поставляется углекислый газ, второй фактор, отмеченный С.Л. Шварцевым, работает в обратном направлении, т. е. увеличение гидрокарбонат иона и парциального давления приводит к увеличению минерализации вод (рис.4).

Резкое преобладание кальция в водах обусловлено относительно быстрой скоростью растворения минералов, содержащих кальций (в первую очередь плагиоклаза и кальцита) в присутствии значительного количества гидрокарбонат-иона. С другой стороны, в силу низкой минерализации большинства проявлений углекислых вод, насыщение их по отношению к кальциту еще не наступило, поэтому весь кальций остается в водном растворе и его содержание определяется наличием в породах легкорастворимых кальций содержащих минералов и величиной парциального давления CO_2 . В системе закрытой по CO_2 , грунтовые воды, циркулирующие в основных изверженных породах, песчаниках



аркозового и грауваккового составов, сланцах и гнейсах, в большей степени являются кальциевыми, и только в кислых породах и глинистых сланцах доля натрия возрастает (Brownlow, 1996). Из рассмотренного состава водовмещающих пород только граниты Шмаковского месторождения могли увеличить долю натрия в водах, что фактически и наблюдается в пресных подземных водах и сильно разбавленных источниках, но агрессивный характер углекислых вод по отношению к карбонатным породам, которые имеются в разрезе и высокая скорость водообмена приводят к опережающему накоплению кальция.

Особенностью изученных углекислых вод является высокое содержание в них растворенного железа (табл. 1). Кислая реакция углекислых вод и соответствующий окислительно-восстановительный потенциал ($+400 \text{ мВ} > \text{Eh} > +100 \text{ мВ}$) способствуют накоплению а них Fe^{2+} . Согласно существующим классификациям (Крайнов, Швец, 1992) слабозелезистыми минеральными водами ($\text{Fe} > 20 \text{ мг/л}$), можно считать следующие проявления: Остропочный и Медвежий (Шмаковская группа), Неробинский (Шетухинская группа), Нарзанный источник (Ленинская группа), Н. Лужки и Горноводное (скв. 2).

Повышение общей минерализации углекислых вод связывается и с возрастанием содержаний большинства микроэлементов, но при прочих равных условиях (одном уровне минерализации и т.д.), наличие на водосборе пород различного состава

отражается на содержании того или иного элемента. Показательно в этом отношении высокая концентрация Zr (100мкг/л) в источнике Медвежем, локализованном в экзоконтактовой зоне гранитного массива. Резко изменяется микроэлементный состав углекислых вод, при появлении в разрезе сульфидных скоплений – ист. Неробинский. Здесь возрастают концентрации Pb, Zn, F, As и др. Региональные различия (Западный, Центральный и Восточный Сихотэ-Алинь) по ряду микроэлементов (Li, Cs, Mo) выявляются уже в пресных водах и сохраняются в углекислых, но при более высоком уровне их концентраций.

Редкоземельные элементы (РЗЭ). Общим для рассматриваемых углекислых вод является обогащение (для одних групп в большей степени, для других – в меньшей) тяжелыми РЗЭ в сравнении с легкими по отношению к стандартному сланцу. Наиболее ярко это проявлено в углекислых водах Восточного Сихотэ-Алиня (Лужковская группа и Горноводненское месторождение) а также в Неробинском источнике, который по ряду элементов (As, Al, Zn, Pb,) является аномальным (рис.5). Преобладание тяжелых РЗЭ над легкими свидетельствует о том, что легкие РЗЭ при взаимодействии вода – первичные алюмосиликаты в большей степени остаются в твердой фазе (вторичных продуктах), тогда как тяжелые поступают в раствор.

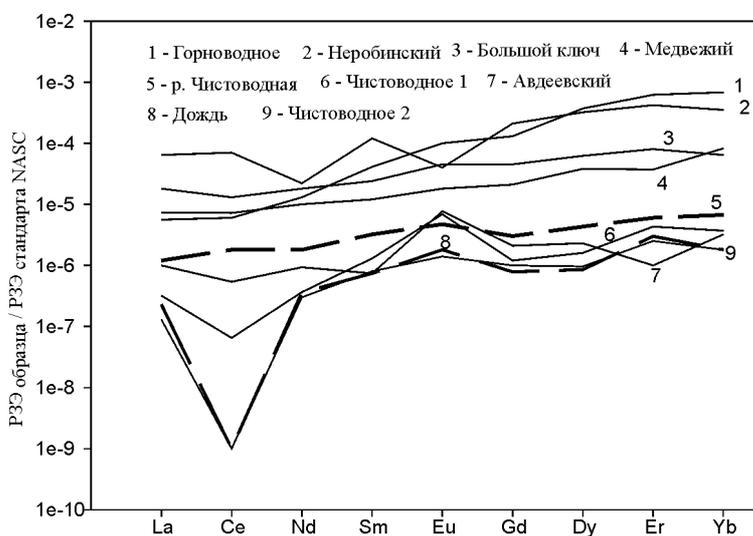


Рис. 5. Нормализованное распределение РЗЭ в углекислых холодных, азотных термальных, речных и дождевых водах Сихотэ-Алиня

В дождевой воде концентрация РЗЭ значительно ниже и характерна резко выраженная Се-отрицательная и Еu-положительная аномалии. Се и Еu аномалии наиболее ярко проявлены в слабоминерализованном Авдеевском источнике, что свидетельствует о значительном его разбавлении водами близповерхностного формирования. По мере возрастания общей минерализации вод аномалия по церию сглаживается. Появление Се аномалии в водах связывается с его окислением (Se^{3+} в Se^{4+}); окисленная форма оказывается менее подвижной и адсорбируется на поверхности

взвешенных частиц (Sholkovitz 1995), соответственно понижая его содержание в растворенной форме. В то же время замечено, что в метаморфизованных водах затрудненного водообмена, как правило, Се и особенно Еи аномалии сглаживаются. (Moller, Dulski, 1999). Фактически при прочих равных условиях (состав вмещающих пород, атмосферных осадков и т.д.), чем моложе подземные воды, т.е. чем интенсивнее идет водообмен, тем ярче проявлены Еи и Се аномалии. Можно предположить, что углекислые воды Горноводненского и Шмаковского (ист. Медвежий) месторождений, Большого ключа (Шетухинская группа) характеризуются большим временем водообмена, чем остальные проявления. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует о том, что поступление их в воду связано с растворением одних и тех же минералов, скорее всего плагиоклазов (рис. 5). Аномальный характер, Неробинского источника по содержанию As, Pb, Zn, Al проявляется и в профиле распределения РЗЭ, что может свидетельствовать о том, что поставщиком РЗЭ в воду служили другие минералы, скорее всего сульфиды.

В миграции РЗЭ углекислых вод большую роль играют комплексы с HCO_3^- , о чем свидетельствует положительная корреляция гидрокарбонат иона с РЗЭ. Корреляция с HCO_3^- существует как у легких, так и у тяжелых РЗЭ, что не согласуется с утверждением о предпочтительной связи тяжелых РЗЭ с гидрокарбонатными комплексами (Goldstein et al 1988). Нами не были обнаружены связи РЗЭ элементов с фторидами, как предполагается в ряде работ. В то же время просматривается связь РЗЭ с растворенным железом.

2.1.5. Газовый состав

Само название вод – углекислые – свидетельствует о том, что основной составляющей газа является углекислый газ. Растворенный углекислый газ – один из основных компонентов воды, который во многом определяет ее геохимический облик. В работе подробно рассмотрены вопросы происхождения углекислого газа и показано, что значительная его часть имеет неорганическое происхождение. Во-первых, образование такого количества CO_2 , которое имеется в углекислых водах Приморья, за счет бактериальной деятельности невозможно. Во – вторых, данные по $\delta^{13}\text{C}$, полученные нами (6, 9, 28) укладываются в интервал (от -4.19 до -8.19‰), свидетельствуют, что эти значения слишком "тяжелы", чтобы иметь органическое происхождение, и слишком "легки" по отношению к морским карбонатам. Безусловно, использования только данных по $\delta^{13}\text{C}$ недостаточно, в силу его быстрого фракционирования (Галимов 1984; Javoy et al 1986; Wrigly et al 1988; Zhang et al., 1995; и др.). Для большей определенности используется отношение углерода (или углекислого газа) к ^3He . При этом допускается, что химически активные и инертные газы покидают недра Земли в одинаковой пропорции и могут сохранять это соотношение до выхода в атмосферу (Толстихин, 1985; Прасолов Толстихин 1987; Marthy et al., 1987; Lollar et al., 1997; Sorey et al., 1998; Evans et al., 1999; Kharaka et al., 1999; и др.). Для терм Исландии и Камчатки было показано, что $\text{C}/^3\text{He}$ близко величине 10^7 , хотя для отдельных терм это значение поднимается до 10^{10} (Толстихин, 1985; Прасолов, Толстихин, 1987). В структурах с развитой континентальной корой, где доля "корового" углекислого газа значительна, это отношение еще выше и достигает 10^{12} . Следует учитывать, что в процессе подъема флюида к поверхности часть углекислого газа может быть утеряна, например, растворена в поровых водах, т.к. растворимость углекислого газа на два порядка выше, чем гелия. Для углекислых вод

Приморья $C^{13}Ne$, рассчитанное для нескольких проявлений, показывает, что эта величина колеблется от 1.7 до $2.8 \cdot 10^7$, что может свидетельствовать о глубинном происхождении значительной части углекислого газа. Преобладание глубинного углерода в углекислых минеральных водах Приморья не является исключительным. В последние годы появляется все больше данных о глубинном происхождении углерода в более стабильных областях земной коры, например в Сардинии (Gaboï et al., 1993), осадочных бассейнах Австрии и Венгрии (Lollar et al., 1997). Для зоны разлома Сан-Андреас в источниках характерен глубинный гелий и углерод (Kharaka et al., 1999).

2.1.6. Изотопы кислорода и водорода в углекислых водах Сихотэ-Алиня

В работе этот вопрос рассмотрен подробно, поскольку выяснение происхождения водной компоненты является одной из важнейших задач гидрогеохимии. Наиболее надежными индикаторами являются изотопные отношения в них кислорода и водорода. Нами (3, 6, 9, 28) показано, что основным источником питания подземных углекислых вод были метеорные воды. Все изученные углекислые и поверхностные воды Приморья располагаются вдоль линии метеорных вод Крэйга. В процесс водообмена не были вовлечены ни древние захороненные седиментационные ни морские воды.

2.1.7. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

Подземные воды являются неравновесными по отношению к первичным алюмосиликатам и находятся в равновесии с вторичными продуктами, которые образуются в результате осаждения минерала из водного раствора (Шварцев, 1998). Знание продуктов вторичного минералообразования чрезвычайно важно для понимания формирования солевого состава вод. В настоящее время широко используется, так называемый индекс насыщения минералов, представляющий собой $\log (IAP/K_{eq})$, где IAP – ионная активность продукта в растворе; K_{eq} – константа равновесия данного продукта. Указанный индекс позволяет оценить степень насыщения данного раствора к тому или иному минералу. Если это значение равно 0, то раствор находится в равновесии с данным минералом, если имеет отрицательную величину, то недосыщен, если положительную, то пересыщен и возможно осаждение минерала. Расчеты индексов насыщения углекислых вод Сихотэ-Алиня показали, что воды пересыщены по отношению к минералам группы каолинита (собственно каолинит и галлуазит), гиббситу, бемиту и низкотемпературным цеолитам. Следует отметить, что Медвежий источник, связанный с гранитным массивом, резко пересыщен по отношению к каолиниту (индекс насыщения равен 12), галлуазиту (6.7), бемиту (4.5) и иллиту (8), тогда как для остальных источников индексы насыщения к указанным минералам значительно ниже. Если водовмещающими породами являются вулканогенно-осадочные или эффузивные породы, то пересыщение вод наступает также и к смектиту. Важно отметить, что большинство изученных вод недосыщенны по отношению к карбонатным минералам, т.е. углекислые воды находятся на стадии первичного накопления кальция. Только для вод Шмаковского месторождения (ист. Медвежий 2), Нижние Лужки и Горноводное период накопления кальция прошел. Здесь образуются доломит, арагонит (Шмаковское месторождение) и сидерит (Нижние Лужки, Горноводное). Общая минерализация Шмаковских и Горноводненских вод близка и они

прошли этап первичного накопления кальция, но воды Шмаковского месторождения уже пересыщены по отношению к альбиту, а Горноводненского еще нет. Такое опережение в формировании альбита, связано с составом водовмещающих пород. Шмаковские воды (ист. Медвежий) связаны с выветрелыми гранитами, а Горноводненские локализованы в слабыветрелых средних и кислых эффузивах.

В результате изучения водовмещающих пород современными аналитическими методами удалось обнаружить практически все вторичные минералы, полученные расчетным путем.

Использование программного продукта Селектор-С позволило автору рассчитать количественное соотношение гранита и известняка, которое необходимо для формирования вод источника Медвежий. В качестве исходной воды была взята дождевая вода (район п. Кировский), которая последовательно проходила три резервуара: с углекислым газом при парциальном давлении один бар, и далее она реагировала с гранитом и известняком, взятыми в разных количественных соотношениях. Наибольшее соответствие составу углекислых вод ист Медвежьего наблюдалось в модельной воде при соотношении гранита и известняка 1:1 (9).

2.1.8. Оценка качества углекислых минеральных вод

Анализ различных типов вод Дальнего Востока, выполненный диссертантом в течение последних 8 лет на высокочувствительной аппаратуре, позволил получить эксклюзивные данные по широкому кругу микроэлементов. В работе подробно рассмотрены вопросы соответствия изученных вод требованиям, предъявляемым при их использовании.

Заканчивая рассмотрение углекислых вод Сихотэ-Алиня можно отметить следующее:

1. Изученные воды являются слабоминерализованными. Выделяются две группы: соленоватые с минерализацией > 1 г/л (Медвежий^{1,2}, Б. Ключ, Фабричный, Нарзанный, Н. Лужки и Горноводное (скв. 1,2) и пресные с минерализацией < 1 г/л (Авдеевский, Старошмаковский, Остросопочный, Неробинский Садовый, Парубский и Пуховский).
2. Уровень минерализации в углекислых водах прямо пропорционально связан с содержанием гидрокарбонат-иона в водном растворе и, соответственно, с величиной парциального давления углекислого газа. Содержание гидрокарбонат – иона и рН связаны между собой экспоненциальной зависимостью. Основные катионы, а также Li Ва и Ni имеют сходную связь с рН.
3. Большинство вод находится на стадии первичного накопления многих химических элементов, среди которых кальций преобладает. В ряду: метеорная вода – пресная (подземная) – минеральная происходит последовательное накопление кальция и гидрокарбонат-иона. Минеральные воды недосыщены по отношению к кальций содержащим минералам (кальциту, арагониту, сидериту). Только источники Медвежий, Нижние Лужки и Горноводное (скв.2) прошли этап накопления кальция.
4. Несмотря на принадлежность углекислых вод к одному геохимическому типу (гидрокарбонатно – кальциевому) существуют региональные вариации их состава по основным ионам и микроэлементам, отражающие геолого-гидрогеологические условия их формирования (состав водовмещающих пород, и т.д.)
5. Изучение РЗЭ в углекислых водах показало, что общим для них является обогащение (в сравнении со стандартом) тяжелыми элементами по сравнению с легкими. Увеличение

минерализации вод, приводит, как правило, к возрастанию концентраций РЗЭ. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует о том, что их поступление в воду связано с растворением одних и тех же минералов, скорее всего плагиоклазов, в то же время для аномального Неробинского источника источником РЗЭ служили сульфиды. По характеру распределения РЗЭ можно предполагать, что формирование Горноводненского месторождения происходило при меньшей скорости водообмена чем остальные. Миграция РЗЭ в углекислых водах осуществляется преимущественно в виде комплекса с гидрокарбонат-ионом и в адсорбированной форме, на тонких коллоидах гидроокислов железа.

6. Соотношение изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что все изученные углекислые и поверхностные воды Приморья располагаются вдоль линии метеорных вод Крэйга. В процесс водообмена не были вовлечены ни древние захороненные седиментационные ни морские воды.

7. Данные по изотопам углерода, гелия показывают, что среди углекислого газа присутствует значительная доля, имеющая глубинное происхождение.

2.2. Термальные воды Сихотэ-Алиня

В диссертации подробно описаны основные проявления термальных вод Сихотэ-Алиня (Приморье): их локализация, химический состав (микроэлементы и РЗЭ) и изотопные отношения кислорода и водорода. Рассмотрены вопросы формирования терм и проведено сравнение с водами подобного геохимического типа на Дальнем Востоке, Забайкалье, в Республике Корея, Европе.

2.2.1. Локализация и химический состав

Термальные воды Сихотэ-Алиня принадлежат к провинции азотных термальных вод молодых тектонических движений, распространенных в пределах гранитных массивов. В Приморье они локализованы на двух участках (рис.2), южном (бассейн р. Киевка), и северном (Тернейский район). Далее на север вдоль побережья Японского и Охотского морей также отмечаются выходы термальных вод, локализованных в основном в меловых породах. Важно подчеркнуть, что с юга на север температура вод увеличивается с 28⁰ до 54⁰С (Кирюхин, Резников,1962). На наш взгляд это свидетельствует об увеличении теплового потока в этом направлении, обусловленное разуплотнением коры и, как следствие, появление в северной части молодого плиоценового вулканизма.

2.2.2. Основные ионы и микроэлементы

Термальные воды Приморья являются представителями азотных терм гидрокарбонатно-натриевого состава. Электропроводность вод невысокая и не превышает 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Натрий является основным катионом в термальных водах Приморья с содержанием 21 – 27 мг/л (или около 1 мл-моль/л), повышаясь лишь в источниках северной группы Сайон и Амгу (табл. 1). Существует определенная зависимость концентрации Na от pH и температуры: при pH >8.9 и возрастании температуры вод (Северная группа источников) содержание натрия резко возрастает. В то же время концентрация кальция падает. Подобный факт объясняется тем, что при повышении температуры (даже на несколько градусов, как в нашем случае) в системе алюмосиликаты – вода натрий значительно

опережает кальций по выщелачиванию из Na-Ca-содержащих минералов (в нашем случае альбита). Концентрация натрия, как правило, в 2 и более раз ниже, чем в основных европейских источниках этого типа, и несколько ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея с такими же или более высокими температурами (Yum, 1995). В то же время это на порядок значений выше, чем в пресных водах неглубокой циркуляции в том же районе. Согласно термодинамическим расчетам, основной формой нахождения натрия является ионная. Доля форм NaCO_3^- и NaSO_4^- на порядок ниже.

Калий встречен во всех пробах, за исключением источника Сайон, где он ниже 0.3 мг/л. Содержания калия не испытывают заметных флуктуаций и практически не отличаются от таковых в водах неглубокой циркуляции. Его содержание в несколько раз ниже, чем в европейских источниках такого же типа, и в 5-10 раз ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея. Отсутствие в нашем случае заметных различий с пресными водами неглубокой циркуляции позволяет говорить о малой активности K^+ в реакциях исходных термальных вод с вмещающими породами.

Концентрации *кальция* также достаточно устойчивы и составляют 2 – 5 мг/л, что лежит внутри пределов колебаний кальция в термальных водах гранитных массивов Европы. Этот интервал содержаний соответствует аналогичным источникам в республике Корея, области Джингвон (Yum, 1995). В северных приморских источниках (Амгу, Сайон) содержания Ca^+ наиболее низкие, около 2 мг/л, в то время как в холодных подземных водах содержание кальция около 4 мг/л. Сколь-нибудь четкой зависимости содержаний кальция и t^0 или HCO_3^- не отмечено. Основной формой нахождения кальция в водах является ионная.

Магний в щелочных термальных водах содержится в низких количествах. В водах Приморья его концентрации были ниже 0.04 мг/л. В аналогичных термальных водах европейской территории и Ю.Кореи (Michard, 1990; Yum, 1995) содержания магния также низкие. При этом в нашем случае концентрации магния в холодных водах того же массива заметно выше, чем в термальных.

Замеренное содержание *кремния* в термальных водах Приморья составляет 13-22 мг/л, что соответствуют или несколько ниже данных отечественных исследований для аналогичных типов вод, в частности азотных терм Байкальской рифтовой зоны (Ломоносов, 1974), а также для термальных вод гранитных массивов Франции, Испании, Италии, Болгарии (Michard, 1990). Кроме того, они находятся в пределах значений, характерных для вод Республики Корея (Yum, 1995). Практически прямая зависимость содержания кремнекислоты и температуры, полученная В.А. Кирюхиным, А.А. Резниковым (1962) для термальных вод Дальнего Востока, по нашим данным, имеет более сложный характер в силу того, что температурный интервал не слишком большой. Лишь для северной группы (а для южной – только в сравнении с холодными водами того же массива) отмечается закономерное увеличение содержания кремния с температурой. Растворимость силикатов (альбита, кварца и др.) повышается с $\text{pH} > 8$, поэтому концентрация кремнезема, так же как и натрия, увеличивается с ростом температуры при $\text{pH} > 9$. Так же как и натрий, кремнезем определяет общую минерализацию вод, поэтому она возрастает с ростом температуры.

Карбонаты присутствуют как HCO_3^- и CO_3^{2-} ионы. Температурная эволюция pH щелочных вод сильно отличается от рассчитанной через коэффициенты активности углекислоты, и поэтому невозможно рассчитать содержания HCO_3^- и CO_3^{2-} в подземных водах без точных моделей. Как отмечают С.Р. Крайнов и В.М. Швец (1992), прямые

определения карбонатов титрованием дают щелочность, которая определяется не столько карбонатными, сколько гидросиликатными ионами. Раздельное титрование для приморских термальных вод выявило, что содержание CO_3^{2-} составляло от 0 до 37% растворенных карбонатов (от суммы CO_3^{2-} и HCO_3^-). Непосредственные полевые замеры (последовательное титрование), выполненные Б. Юмом (Yum, 1995) для корейских термальных вод показали, что CO_3^{2-} составляет до 10-45% от HCO_3^- . Мы использовали в построениях лишь пересчитанные на HCO_3^- данные, которые свидетельствуют, что гидрокарбонат-ион является доминирующим среди анионов. Его содержание в 3 раза выше, чем в холодных водах того же гранитного массива (табл. 1).

Хлор проходит с водой через почвы и трещины в породах с меньшими потерями или изменениями, чем другие трассеры. Термальные воды довольно однообразны в Cl^- - концентрациях: они очень низкие и соответствуют уровням в поверхностных водах: 1.6-3.9 мг/л с максимальным содержанием в северной группе – ист. Амгу (3.6мг/л) и Сайон (3.9мг/л) – в силу более высокой температуры термальных вод. При этом содержания хлора в термальных водах Приморья на порядок ниже, чем в аналогичных водах Республики Корея (Yum, 1995).

Сульфаты. Насыщение сульфатом кальция (гипсом или ангидритом) не достигается в щелочной воде, сульфат-ион ведет себя как мобильный. Его содержания низки, но в северной зоне в 2 раза выше, чем в южной. Рассматривая источник сульфатов в азотных термальных водах, некоторые полагают, что он образовался за счет окисления сульфидов водовмещающих толщ, как это показано для Байкальской рифтовой зоны (Замана, 2000).

Фтор достаточно устойчиво содержится в термальных водах Чистоводненской группы в количестве 3-4 мг/л, в несколько раз ниже в северной группе источников (0.9-1.2 мг/л). В целом это заметно выше содержаний F^- в холодных водах (0.1-0.4 мг/л). Содержания F^- в термальных водах Приморья находятся в пределах значений, приводимых В.Юмом (Yum, 1995) и Г.Мишаром (Michard, 1990) для термальных вод Кореи и Европы. Для фтора характерна связь с натрием (Южная группа вод) и молибденом.

В работе подробно описано поведение и формы нахождения в воде микроэлементов сидерофильной, халькофильной и литофильной групп. Показано, что уровень концентраций микроэлементов лишь незначительно превышает таковой в пресных грунтовых водах и составляет единицы – первые десятки мкг/л. Приводимые ранее данные по высоким содержаниям металлов (Cu, Ag, Pb, Ti, V, Be) в Сихотэ-Алинских термах не подтверждается нашими результатами (3,4). Пониженные концентрации Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} в приморских термальных водах относительно некоторых европейских диссертант связывает, во-первых, с более низкими температурами вод и, во-вторых, с некоторыми отличиями в составе водовмещающих пород, что определило и закономерное понижение концентраций Li^+ , Rb^+ , Cs^+ в Южной группе. Наиболее высокие значения Li в ист. Сайон ассоциируются с широким присутствием мусковита в водовмещающих породах. Особое внимание привлекают высокие концентрации *галлия* в термальных водах: они выше значений, характерных не только для пресных, но и углекислых холодных вод, в которых встречены высокие содержания многих других элементов. Наибольшее содержание галлия (более 2 мкг/л) встречено в ист. Сайон. Содержания *германия* также являются достаточно высокими в пределах разных типов вод и составляют от 0.34 до 0.89 мкг/л (в пресных водах <0.07 мкг/л), табл. 1.

2.2.3. Редкоземельные элементы

Термальные щелочные воды обычно содержат низкие концентрации РЗЭ, поэтому сведений об их содержаниях крайне мало. Общим для всех изученных вод является некоторое обогащение тяжелыми РЗЭ и Eu- аномалия. Уровень концентраций РЗЭ в термальных водах близок атмосферным осадкам (рис. 5), что свидетельствует о низкой минерализации и высокой скорости водообмена. В целом в р. Чистоводная концентрация элементов редкоземельной группы выше, чем в термальных водах, что вполне объяснимо, так как речные воды имеют более кислую реакцию (для РЗЭ характерна тенденция накапливаться в более кислой среде). Кроме того, процессы десорбции (перехода в раствор из взвеси) для речных вод играют существенную роль (Scholkovitz, 1995). Eu аномалия, ярко проявлена в наиболее разбавленной термальной воде нижнего участка. Поступление РЗЭ связано с растворением плагиоклазов. Наблюдения в шлифах показывают, что плагиоклазы этого массива претерпели вторичное изменение, выраженное в формировании серицита, вторичного альбита и цеолитов.

2.2.4. Газовый состав

Заметного поступления летучих компонентов по разломам с глубоких очагов в областях разгрузки термальных вод не отмечается. Данные В.А.Кирюхина и А.А.Резникова (1962) свидетельствуют о том, что в составе растворенных газов термальных вод Приморья, как и других термальных вод Дальнего Востока, присутствует азот в подавляющем количестве (до 99%). Отмечается также небольшое количество H₂S, хотя совместное нахождение O₂ и H₂S кажется маловероятным. Газовая составляющая имеет прежде всего атмосферное происхождение. Отношение Ar¹⁰⁰/N₂ в спонтанно выделяющемся газе в приморских термальных водах Южной зоны изменяется как 1.26; 1.27; 1.15 соответственно, что с учетом ошибки анализа очень близко к аналогичному отношению в атмосфере. Отсутствие влияния глубинных газов подтверждается и низкими отношениями изотопов гелия ³He/⁴He (0.1-0.24)×10⁻⁶ для термальных вод месторождения Чистоводное (Боголюбов и др., 1984). Как было показано выше, в углекислых водах Приморья это отношение на порядок выше.

2.2.5. Изотопный состав кислорода и водорода

На основе оригинальных данных в работе подробно рассмотрено соотношение изотопов кислорода и водорода в изученных термальных водах и показано, что все они расположены близко к линии метеорных вод, что указывает на их метеорный источник (3, 4). Следовательно, исходной водой для приморских терм являются метеорные воды, поступающие на большую глубину и нагревающиеся за счет термоградиента. Принимая средний градиент равным 30⁰С/км и рассчитанную по кварцевому геотермометру температуру глубинного резервуара равную 80⁰С, получаем глубину циркуляции около 2,5 км.

2.2.6. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

Для оценки возможности растворения или осаждения минералов воспользуемся индексами насыщения минералов, рассчитанные нами для термальных вод

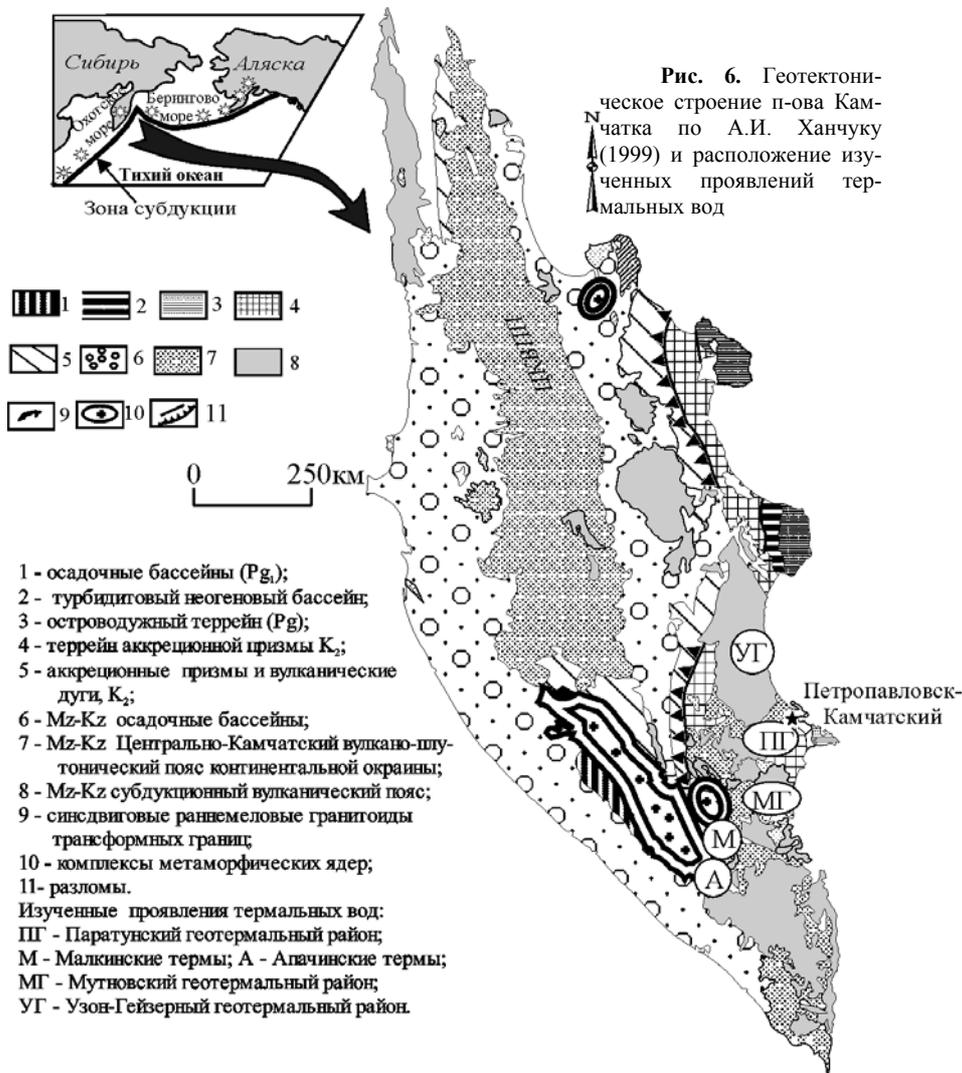
Сихотэ-Алиня. Установлено, что термальные воды Приморья пересыщены по отношению к альбиту, калиевому полевому шпату, большой группе цеолитов, глинистым минералам (каолиниту, смектиту, иллиту), сапониту. Минералогическое изучение вторичных продуктов позволило обнаружить: альбит, цеолиты, смектит, иллит и примеси каолинита и хлорита. Таким образом, природные наблюдения и термодинамические расчеты показывают относительно хорошую сходимость по качественному составу минералов, а появление вторичных минеральных фаз, контролирует в определенной степени состав воды. $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na}$ дождевая вода, попадая в зону формирования грунтовых вод, накапливает преимущественно кальций и гидрокарбонат-ион за счет разложения почвенной органики, что приводит к образованию $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ грунтовых вод. При дальнейшем погружении, по ослабленным зонам (трещинам сколового характера, разломным зонам в гранитах) происходит нагревание вод и взаимодействие их с окружающими породами, что приводит к накоплению в водах преимущественно натрия за счет разложения альбита. Температурные условия и состав водовмещающих пород и высокая скорость водообмена способствуют формированию на первых этапах $\text{HCO}_3\text{-Na}$ вод. Последнее заключение соответствует и данным Б.Н. Рыженко и Р.С. Крайнова (2000), показавшим, что в системе гранит-вода при избытке воды, на начальном этапе формируется $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды.

Заканчивая описание термальных вод Сихотэ-Алиня (Приморья) можно отметить следующее:

1. Рассмотренные азотные термальные воды Сихотэ-Алиня являются низкоминерализованными водами $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типа. Уровень концентрации большинства элементов ниже чем в аналогичных азотных термах Европы и Кореи. В сравнении с водами в Республике Корея, а также азотными термами Байкальской рифтовой зоны в приморских термах ниже Cl^- , F^- , но выше HCO_3^- и SiO_2 . Поведение химических элементов в изученных водах контролируется скоростью водообмена и формированием вторичных минеральных фаз
2. Приводимые ранее данные по высоким содержаниям металлов (Cu, Ag, Pb, Ti, V, Be) в Сихотэ-Алинских термах не подтверждается нашими результатами.
3. Впервые полученные данные по РЗЭ показали их низкую концентрацию, – ниже, чем в речных водах данного района. Профиль распределения РЗЭ свидетельствует, что основным источником их поступления в воды служили плагиоклазы. Судя по низкой минерализация вод и характеру распределения РЗЭ, циркуляция вод в толще пород происходит достаточно быстро. Рассчитанная глубина погружения соответствует 2.5 км.
4. Соотношение изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что в основе водной компоненты лежит метеорная вода. Азот, составляющий основу газовой фазы, имеет атмосферное происхождение.
5. Подтверждается ранее высказанное утверждение (Кирюхин и Резников, 1962) о повышении температуры вод от Чистоводненских (на юге Сихотэ-Алиня) к Амгинским, Тумнинским и Аненским (на севере), что на наш взгляд свидетельствует об увеличении теплового потока в этом направлении, обусловленное разуплотнением коры и, как следствие, появление в северной части молодого плиоценового вулканизма.

Глава 3. ГИДРОТЕРМЫ КАМЧАТКИ

Среди многообразия термальных вод Камчатки в работе рассмотрены термы, локализованные в двух принципиально различных геодинамических обстановках (рис. 6). Воды одной группы не имеет явно выраженной связи с вулканизмом. Их положение контролируется разломной тектоникой, и приурочены они, как правило, к грабеноподобным структурам (Паратунская и Малки – Алачинская системы). Вторая группа вод тесно связана с современной вулканической деятельностью, обусловленной субдукционными процессами (Мутновский геотермальный район и Кальдера Узон). Источником тепла и летучих для этого типа вод служат близповерхностные очаги кислых магм (Авдейко и др., 1998).



3.1. Паратунский геотермальный район

Паратунская депрессия представляет собой грабен, погружающийся ступенчато на северо-восток и состоящий из нескольких тектонических блоков сложенных риодацитами раннемиоценового возраста, среднемиоценовыми андезито-базальтами и туфами мощностью 1500-2000 м. Вулканогенные образования перекрываются четвертичными отложениями (алевролитами, глинами, гравийными отложениями и конгломератами), которые часто являются хорошим экраном для термальных вод (Сережников, Зимин, 1976). В тектоническом плане в районе широко развиты разноглубинные разломы меридионального простирания, субширотные, северо-восточные и северо-западные. Меридиональные и субширотные разломы контролируют миоценовые интрузии диоритов и гранодиоритов. Паратунское месторождение термальных вод (Верхнепаратунская, Среднепаратунская и Нижнепаратунская участки) изучено в гидрогеологическом плане до глубин 1500 м. Воды напорные с трещинно-жильным типом циркуляции. В Паратунский геотермальный район включают также Начикинские термы (Белоусов, 1978) и Карымшинские (5).

3.1.1. Химический состав вод. Основные ионы и микроэлементы

Крупнейшими обобщениями по составу вод Паратунской системы являются работы Ю.Ф. Манухина и Л.А. Ворожейкиной (1976); С.И. Набоко (1980); В.И. Кононова (1983) и др. В то же время рассматриваемый спектр химических элементов, был достаточно ограничен, как правило, это касалось основных ионов и небольшой группы микроэлементов. Впервые данные по широкому спектру химических элементов были опубликованы нами (5).

Воды Паратунского района принадлежат к группе азотных щелочных терм. Среди анионов преобладает сульфат-ион, среди катионов – натрий. Все воды имеют $pH > 7$, т.е являются щелочными, при этом щелочность варьирует от участка к участку (табл. 2). Для сравнения, Начикинские воды почти близки к нейтральным, величина pH изменяется в пределах 7.04-7.45. Для Верхне- и Среднепаратунского участков величина $pH > 8$, достигая значения 9.3. В то же время для Нижнепаратунского участка pH изменяется в интервале 7-8, значений больше 8 не отмечено. Электропроводность в пробах вод скважин на Нижнепаратунском участке близка к 2082 $\mu S/cm$, на Среднепаратунском – 1141, Верхнепаратунском – 1244, Карымшинском – 1560 и Начикинском – 1710. Повышенная минерализация на Нижнепаратунском участке связана с более высокими концентрациями, прежде всего Ca^{2+} , Cl^- и в меньшей степени – SO_4^{2-} (табл.2).

Если рассматривать дождевые воды в качестве исходных для изученных терм, то состав дождевой воды Камчатки, по данным В.П. Зверева (1968), значительно отличается от состава дождей, полученных нами для Приморья. Во – первых, на Камчатке значительно выше уровень общей минерализации – 65.2 мг/л (в Приморье < 20 мг/л). Во-вторых, в камчатских дождях среди анионов преобладает сульфат-ион, а в приморских – гидрокарбонат-ион. Указанное различие вполне объяснимо, учитывая существенное влияние на состав атмосферных осадков продуктов газо-гидротермальной деятельности вулканов Камчатки. Эволюция вод от атмосферных осадков к термальным водам идет по пути наращивания содержания кальция и гидрокарбонат-иона в грунтовых водах, которые фактически становятся гидрокарбонатно-кальциевыми и далее при повышении температуры превращаются в сульфатно-натриевые.

Таблица 2

Химический состав изученных вод Камчатки

№ пробы	T°C, изм.	δD, ‰	δ ¹⁸ O, ‰	pH	Eh, мВ	SEC, μS/cm	Na ⁺ , мг/л	K ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	Si, мг/л
1	77,2	-114	-15,7	7,45	149	1780	306	11,8	24,1	0,07	50	434	170		39,3
2	65,1				123	1560	256	4,6	48,7	0,04	43,9	438	115		24,6
3	67,7	-110	-15	8,69	29	1680	225	3,8	192	0,04	20	823	59,9		23,7
4	86,6	-104	-15,8	8,5	133	1620	264	7,6	154	0,04	27	814	73,1		27,2
5	98,4	-106	-15,2	7,39	18	2270	390	16,5	200	0,2	35	804	356		40,2
6	84,3	-116	-16,5	9,3	235	1020	187	7,5	2,51	0,04	89	162	120		39,1
7	71	-97	-13,8	9,36	120	332	165	4,8	1,61	0,09	139	85,8	113		43,2
8	158						3,7	0,9	204	0,48		619			1,15
9	93,9			2,34		5940	25,8	3,7	495	31,9	0	1940			26,7
10	83,4	-96	-13,7	7,31		1340	204	9,4	21,8	0,95	202	58,7	244	0,51	56
11	100						235	42,3	2,92	0,04		135	206		325
12	86,8	-104,6	-13,6	6,98		1780	245,8	24,93	68,43	2,4	336	136,7	247	0,79	85,68
13	97,2			5,92		1126	152	13,1	56,7	0,6	155	201	117		71,9
14	73			5,82			1080	76,9	46,1	1,85	1	143	1760	10,7	91,3
15	92,5			8,24			554	38	26,1	0,04	61	151	793	0,66	89,3

№ пробы	Fe, мг/л	Mn, мг/л	B, мг/л	F, мг/л	Br, мг/л	I, мг/л	Li, мкг/л	Be, мкг/л	Al, мкг/л	Cr, мкг/л	Co, мкг/л	Ni, мкг/л	Cu, мкг/л	Zn, мкг/л
1			5,22	2,9	0,47	0,08	385,29	1,79	32,46	0,24	0,20	1,25	0,63	3,34
2			6,13	3,3	0,307	0,06	831	<0,02	4,25	0,10	<0,03	<0,4	0,16	<1
3			2,83	2,46	0,151	0,04	522,06	0,93	58,66	0,14	0,39	7,78	1,93	3,28
4			2,83	2,01	0,199	0,04	238,18	0,05	24,89	0,30	0,16	2,59	3,06	3,07
5			1,68	1,89	1,37	0,07	366,11	0,63	23,5	0,14	0,20	3,35	1,08	8,42
6	0,0	0,001	4	2,75	0,3	0,11	254,64	1,16	63,73	0,12	0,1	0,23	0,22	1,64
7			12,2	2,85	0,47	0	162,46	3,61	43,45	0,21	0,1	0,39	0,98	1,64
8	0,1	0,04	324,7				1,32	0,09	159,16	2,10	0,28	6,72	1,02	1796
9	170	2,36	340,25				10,148	1,34	1432,28	6,24	53,95	42,13	4,98	180,3
10	0,01	0,04	789,76	0,68	0	0,17	1199,9	1,88	60,69	0,27	0,01	1,10	0,22	1,64
11	0,03	0,002	815,83				2205,8	0,18	1019,85	0,17	0,01	1,25	0,53	2,36
12	0,02	0,29	2898	1,4	0,612	0,3	1457,9	0,17	11,43	0,57	0,111	2,50	2,47	4,27
13	0,03	0,2	6690				874,68	2,28	31,65	0,14	0,1	1,91	0,33	1,64
14	0,2	0,29	66	0,94	5,3	0,61	5990,3	18,90	461,4	2,40	0,1	5,8	3,7	56,9
15	<0,01	0,002	20,1	1,18	1,82	0,52	2571,3	6,00	84,4	1,55	0,1	1,8	0,79	<1

№ пробы	Ga, мкг/л	Ge, мкг/л	Rb, мкг/л	Sr, мкг/л	Y, мкг/л	Zr, мкг/л	Mo, мкг/л	Cd, мкг/л	Sb, мкг/л	Cs, мкг/л	Ba, мкг/л	La, мкг/л	Pb, мкг/л	U, мкг/л
1	1,18	10,66	61,22	920	0,03		23,50	0,24	4,98	43,35	8,812	0,02	0,15	0,41
2	0,34	5,36	17,97	726	<0,004	0,39	21,18	0,21	34,71	66,93	16,06	0,01	0,59	<0,01
3	1,31	5,77	13,42	1415	0,02		19,84	0,24	3,39	11,77	22,96	0,02	0,18	0,41
4	1,45	5,24	18,22				18,81	0,08	3,85	6,40	18,97	0,003	0,31	0,00
5	0,49	3,49	36,85	2382	0,02		18,71	0,24	2,34	19,11	63,85	0,02	1,23	0,41
6	1,40	5,11	36,53	222	0,00		24,11	0,12	2,16	24,88	7,665	0,01	0,07	0,21
7	2,01	9,09	22,03	56	0,03		6,75	0,12	1,80	10,35	5,128	0,01	0,26	0,21
8	0,12	0,21	1,76	462	0,26	0,49	0,06	0,20	0,16	0,16	915,8	0,36	4,03	0,02
9	2,56	0,76	5,23	944	35,54		1,89	0,30	3,29	0,71	10,46	2,34	1,44	0,68
10	0,55	10,48	75,40	138	0,03		8,65	0,12	20,32	133,5	3,943	0,01	0,11	0,21
11	4,10	31,43	230,85	44	0,01	0,62	100,22	0,11	175,92	175,2	4,88	0,01	0,42	0,01
12	0,19	11,53	121,32	698	0,09	6,19	0,48	0,18	10,21	94,53	90,34	0,04	0,40	0,09
13	0,25	11,95	68,78	575	0,02		0,61	0,12	25,85	51,94	15,84	0,01	0,14	0,21

№ пробы	Ga, мкг/л	Ge, мкг/л	Rb, мкг/л	Sr, мкг/л	Y, мкг/л	Zr, мкг/л	Mo, мкг/л	Cd, мкг/л	Sb, мкг/л	Cs, мкг/л	Ba, мкг/л	La, мкг/л	Pb, мкг/л	U, мкг/л
14	<0.1	32,80	583,00	208	0,14	<0.006	10,3	1	290,30	486,3	25,5	0,058	2,40	
15	1,4	32,10	272,60	59	0,01	0,023	44,4	<0.04	88,30	305,1	10,2	<0.01	0,28	

Примечание. Представлены анализы вод с максимальной T°C для каждого района; пустые ячейки – нет данных. Паратунский район: 1 – Начики; 2 – Карымшина; 3 – Паратунка (верх); 4 – Паратунка (сред.); 5 – Паратунка (низ); Малки – Апачинский район: 6 – Малки; 7 – Апачи; Мутновский район: 8 – фумарола; 9 – кипящий котел; 10 – Дачный; 11 – скв.1; 12 – Вилючинский; 13 – Войновский; Узон – Гейзерный район; 14 – Центральный; 15 – Великан.

В работе подробно рассмотрены вопросы распределения микроэлементов на различных участках. Показано, что содержания Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ga, Bi, Sr, Br, I, Y последовательно возрастают от Верхнепаратунского участка к Нижнепаратунскому, а Mo, Ge, F, Li, Rb убывают в этом направлении (табл. 2). Содержания *цезия* достаточно высокие в Начикинских и Карымшинских термах, а в собственно Паратунской гидротермальной системе они низки и не испытывают существенных колебаний. Самые высокие концентрации U, Mo, Ge, Bi отмечены в Начикинских водах. Карымшинские термы по уровню содержаний большинства микроэлементов близки Верхнепаратунским и могут рассматриваться как единая часть Паратунского геотермального района.

Рассматривая взаимозависимости элементов и основных параметров среды, можно отметить прямую связь электропроводности с температурой в Паратунском геотермальном районе. Поскольку минерализация в этих водах во многом определяется концентрацией Na⁺ и Si, то отмечается четкая зависимость содержаний натрия и кремния от температуры. Для фтора температурная зависимость выражена только для Верхнепаратунского и Карымшинского участков. Среди значимых корреляций между элементами отмечается прямая связь фтора с хлором, молибденом, германием, литием и бором, брома и бора с хлором. Увеличение хлора сопровождается увеличением концентрации бора (рис.7), за исключением Нижнепаратунского участка, что может свидетельствовать о разных источниках поступления этих элементов на этом участке. Среди основных элементов отметим прямую связь натрия с калием и сульфат-ионом, кальция с сульфат-ионом и стронцием и обратную связь кальция с гидрокарбонат-ионом. Увеличение доли сульфат-иона понижает pH вод, что приводит к увеличению концентраций Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Sr, Br, Cd, Y и уменьшению Li, Mo, Rb и других, т.е. кислотно-щелочные свойства вод во многом определяют поведение элементов в изученных водах.

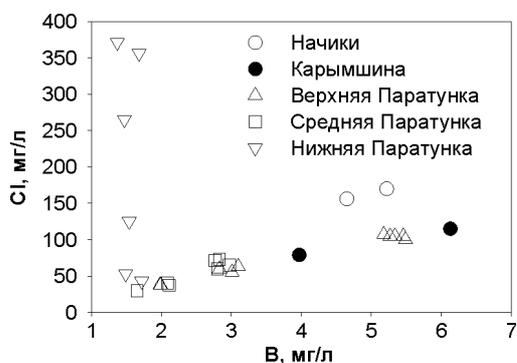


Рис. 7. Зависимость хлора и бора в Паратунской гидротермальной системе

Таким образом, все рассмотренные воды Паратунской гидротермальной системы принадлежат к единому геохимическому типу, уровень концентраций и взаимосвязь элементов в них в целом соответствует азотным термальным водам. В то же время, существующие различия по целому ряду между отдельными участками отражают их конкретные геолого-гидрогеологические условия.

3.1.2. Газовый состав

Согласно данным Ю.Ф. Манухина и Л.А. Ворожейкиной (1976), Ю. А.Тарана (1968, 1988), газовая фаза Паратунского месторождения содержит в основе атмосферный азот (до 99%) и первые проценты углекислого газа. Анализ инертных газов (Каменский и др., 1986) одного из проявлений Паратунского месторождения показал, что доля мантийного гелия достигает 23%. Полученные нами данные по изотопии углерода углекислого газа дают значение $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$.

3.1.3. Изотопы кислорода и водорода

Одним из основных является вопрос об источнике воды в гидротермальной системе. Как показано А.И. Сережниковым, Ю.Б. Селецким и др. (1982), В.И. Кононовым (1983), А.Л. Чешко (1991) исходной водой для данной системы служат метеорные воды. Это подтверждается и нашими данными на большом фактическом материале – при сопоставлении соотношения изотопов кислорода и водорода, поверхностных (речных), грунтовых и глубинных термальных вод (4, 23-25). Все величины соотношений изотопов речных, грунтовых и термальных вод располагаются вдоль линии метеорных вод, указывая на их единый источник.

3.1.4. Температурные условия формирования вод

В работе сделан критический обзор использования геотермометров, основанных на гидрохимических показателях и показано, что для терм Паратунской гидротермальной системы наиболее приемлимым является Si-геотермометр, что согласуется с данными В.А. Ильина, В.И. Коконова с соавторами (1979). Разницы в температуре при использовании модели адиабатического охлаждения раствора и кондуктивного практически нет. Из 28 проб, рассмотренных нами для Паратунского месторождения, получены следующие вариации температур: для Верхнепаратунского участка $T_{\text{кв}} = 108.6-81.1^\circ\text{C}$; для Среднепаратунского $T_{\text{кв}} = 114.9-104.8^\circ\text{C}$; для Нижнепаратунского $T_{\text{кв}} = 102.5-133.2$. Таким образом, "базовые температуры" для Паратунского месторождения имеют тенденцию к увеличению от Верхнепаратунского участка к Нижнепаратунскому. Эти заключения согласуется с профилями термоаномалий (Трухин и. Петрова, 1976) для Среднепаратунского и Нижнепаратунских участков.

3.1.5. Влияние смешения вод на их химический состав

Термальные воды, поднимаясь к поверхности, как правило, разбавляются водами близ поверхностного формирования. В этом случае данные, получаемые по составу вод источников, скорее отражают степень разбавления. Для количественной оценки степени смешения термальных вод с грунтовыми нами использовался пакет программ SOLMINEQ. Были выбраны два репера: высокотемпературная скважина и грунтовая вода на Нижнепаратунском участке. Расчеты, проведенные с шагом 0.1 (10%), показали, что воды Термального источника ($t = 31^\circ\text{C}$), формируются при смешении горячих исходных вод и грунтовых в пропорции 0.45:0.55, соответственно.

Известные источники "Горячая сопка" возникают при смешении горячих вод глубинного резервуара и холодных грунтовых вод в пропорции 0.40:0.60, соответственно. Именно при этом соотношении наблюдается наибольшая сходимость концентраций "модельной воды" и наблюдаемой в источниках. Очевидно, что добиться полного соответствия невозможно, так как концентрации химических элементов в источниках не являются только функцией простого разбавления, в процессе охлаждения, происходит осаждение вторичных минеральных фаз, которые удаляют часть элементов из раствора.

3.1.6. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

Воздействие термальных вод на окружающие породы огромно. Гидротермальные изменения пород Паратунской площади носят пятнистый характер, и объем преобразования пород может достигать 100% в зонах циркуляции термальных вод (Трухин, Петрова, 1976). Состав терм контролируется формированием вторичных минеральных фаз, осаждение которых, изменяет состав раствора. С этой целью были рассчитаны индексы насыщения термальных вод по отношению к различным минералам. Оказалось, что термальные воды Паратунского месторождения пересыщены по отношению к цеолитам – анальциму, шамозиту, гейландиту, клиноптилолиту, ломониту, мордениту (натриевому и калиевому), филлипситу, стилбиту; глинистым минералам – смектиту, иллиту, хлориту, а также – эпидоту, кальциту, адуляру, альбиту, бариту и кварцу. Характерно, что большинство указанных минералов идентифицированы Ю.П. Трухиным и В.В. Петровой (1976) в образцах керна Паратунского месторождения. Сходные ассоциации вторичных минералов встречены и в окружающих районах (вне грабена), которые являются в настоящее время областями питания Паратунской гидротермальной системы (Трухин, Петрова, 1976). Это свидетельствует о том, что, вероятно, заложение Паратунской гидротермальной системы произошло до грабенообразования (ранее плейстоцена).

В результате взаимодействия термальных вод с водовмещающими породами происходит обмен химическими элементами между породой и водой. Диссертантом оценены потери элементов породами при взаимодействии их с термальными водами. Был использован атомно-объемный метод (Казицын и Рудник, 1968). Расчеты проводились по формуле: $P_i = 0.166a_i \times P_o \times d_v \times R_o$, где P_i – содержание химического элемента в граммах на 1000 см³ породы; a_i – атомный вес элемента; P_o – концентрация элемента в весовых процентах, представленная в окисной форме; d_v = плотность образца (г/см³); R_o – переходный коэффициент. Согласно расчетам потери вещества окружающими породами составили (в %): Si – 9, Mg – 27, Ca – 14, K – 6, B – 3, Li – 50, Zn – 23, Cu – 34, т.е. наибольшие потери характерны для Li, Cu, Zn, Mg и Ca. Полученные потери по основным ионам близки данным Ю.П. Трухина и В.В. Петровой (1976).

Таким образом, проведенные исследования в пределах Паратунской геотермального района дали следующие результаты:

1. Все изученные воды принадлежат к азотным термам сульфатно-натриевого состава. Карымшинские термы по многим геохимическим параметрам близки Паратунским. Несмотря на общий геохимический тип вод, существуют заметные вариации в их микроэлементном составе, отражающие кислотно-щелочные и температурные условия, а также конкретные геолого-гидрогеологические условия. Наиболее существенные

различия отмечаются для Нижнепаратунского участка. Для этого участка допускается существование дополнительного источника хлора.

2. Рассчитанные индексы насыщения минералов, свидетельствуют, что термы пересыщены по отношению к минералам характерным для альбит – хлорит – эпидот-ломонтитовой ассоциации. Многие из минералов, полученных расчетным путем, подтверждается природными наблюдениями.

3. Изучение соотношения изотопов кислорода и водорода в речных, грунтовых и термальных водах показало, что исходной водой для гидротерм является метеорная вода. Это подтверждает ранее сделанный вывод о значительной роли метеорных вод в формировании Паратунской гидротермальной системы. Эволюция вод от атмосферных осадков к термальным водам идет по пути наращивания содержания кальция и гидрокарбонат-иона в грунтовых водах, которые фактически становятся гидрокарбонатно-кальциевыми и далее при повышении температуры и времени взаимодействия с окружающими породами превращаются в сульфатно–натриевые.

4. Использование пакета программ SOLMINEQ позволило рассчитать "базовые температуры" вод, и определить степень разбавления терм основных водоносных горизонтов Паратунского месторождения водами близ поверхностного формирования.

5. Анализ температурных условий гидротермального минералообразования, полученных диссертантом расчетным путем с учетом природных наблюдений (Трухин, Петрова, 1976), свидетельствует о том, что заложение Паратунской гидротермальной системы произошло до плейстоцена, и в настоящее время ее развитие находится только на начальной стадии регрессивного этапа, а не конечной, как предполагалось ранее.

3.2. Малки-Апачинский район

В геологическом строении района принимают участие вулканогенно-осадочные отложения верхнемелового возраста, миоценовые интрузивные тела и четвертичные отложения различного генезиса. Малкинский район в структурном отношении приурочен к стыку южного окончания Центрально-Камчатской депрессии и Срединного метаморфического массива (рис. 6). В структурном плане Малкинские термы расположены в зоне пересечения разломов с-з и широтного простираний, а Апачинские в узлах пересечения разломов с-в и широтного направлений. Большая часть рассматриваемой территории приурочена к Малки-Начинскому грабену, который является частью Центрально-Камчатской депрессии. Этот грабен является основным структурным фоном, на котором происходило формирование месторождений термальных и углекислых вод. В районе Апачинских источников развиты верхнемеловые отложения, представленные переслаиванием туфопесчаников, туфоалевролитов и кремнистых сланцев, неогеновые и четвертичные отложения.

3.2.1. Химический состав. Основные ионы и микроэлементы

Рассматриваемые воды принадлежат к щелочным азотным термам, которые формируются в зонах крупных тектонических нарушений вне прямой связи с вулканическими очагами. Вероятными источниками тепла для таких терм являются остывающие интрузивные тела, создающие повышенный региональный тепловой поток. Особенностью этих вод является щелочная реакция ($pH > 8$) и незначительное содержание газа, преимущественно азота.

Измеренные температуры вод варьируют в пределах от 63.4 до 84.3°C для Малкинских терм и 66.2-71°C – для Апачинских. Рассчитанные по кварцевому геотермометру базовые температуры вод дали следующие результаты: 100°C для Малкинских вод и 91°C для Апачинских. Электропроводность для Малкинских вод изменяется от 1020 до 541, а Апачинских от 332 до 402 $\mu\text{S}/\text{cm}$. В таблице 2 представлен данные по составу вод Малкинских и Апачинских терм. Среди основных катионов резко преобладает Na^+ , содержания которого составляют первые сотни мг/л. Концентрации Ca^{2+} и K^+ – первые мг/л. Среди анионов в Малкинских водах сульфат-ион и хлор-ион содержатся в близких количествах, с незначительным преобладанием сульфат-иона. Содержание гидрокарбонат-иона изменяется в пределах 87-93 мг/л. В Апачинских водах гидрокарбонат-ион играет более существенную роль, его концентрация достигает 139 мг/л, тогда как сульфат-ион не превышает 92.2 мг/л. По содержанию кремнезема в Малкинских термах наблюдается незначительный разброс значений (от 33.8 до 40.4 мг/л). В Апачинских водах концентрация кремнезема немного выше – 43.6 мг/л. Концентрация Li изменяется в пределах 147.9 – 306.8 мкг/л, причем для Малкинских вод его концентрация в целом выше, чем для Апачинских. По бериллию наблюдается обратная картина, его содержание в Апачинских водах в два раза выше (достигая 3.6 мкг/л), чем в Малкинских водах (1.53 мкг/л). Содержание Al в водах скважин Малкинского участка достигает 63.7 мкг/л. Концентрации Cr, Co, Ni, Cu в Малкинских и Апачинских водах достаточно близки между собой и составляют десятые доли мкг/л. По содержанию Ga и Ge Апачинские воды превосходят Малкинские почти в 2 раза. В Малкинских водах концентрация Ga и Ge изменяется в пределах 0.95-1.58 мкг/л и 4.4.-5.7мкг/л, соответственно. В Апачинских источниках Ga содержится около 2 и Ge – около 9 мкг/л. Максимальная концентрация Rb в Малкинских водах – 38.3 мкг/л, а минимальная – 33.5 мкг/л. В Апачинских источниках содержание этого элемента изменяется в пределах 22.03-21.18 мкг/л. По Sr различия в содержаниях между Малкинскими и Апачинскими водами более существенны. Так, в Малкинских проявлениях Sr изменяется в пределах 191.8-227 мкг/л, то в Апачинских – от 56.14 до 58.22 мкг/л. Разница (почти в 4 раза) между Малкинскими и Апачинскими проявлениями характерна для Mo: его содержание в Малкинских водах изменяется в пределах 24.1-26.7, а в Апачинских – 6.7-7.1 мкг/л. Содержание Cs в Малкинских проявлениях изменяется в интервале 18.9-28.9 мкг/л, а в Апачинских водах оно почти в 2 раза ниже (10.3-10.7 мкг/л).

Рассматривая поведение элементов в зависимости от щелочности вод, можно отметить следующее. Концентрация Na уменьшается с увеличением pH в интервале 8.9-9.4. В то же время в этом пределе pH концентрации Si, Al, Ga увеличиваются. Для Ge в Малкинских водах зависимость обратная. Существует прямая связь между электропроводностью (SEC) и температурой вод. Среди устойчивых связей отметим положительную корреляцию между натрием и хлором, рубидием и хлором (для Малкинских вод), а также бором и хлором.

3.2.2. Газовый состав

Газовая фаза занимает незначительный объем и представлена главным образом азотом, который, скорее всего, имеет атмосферное происхождение. Приуроченность Малкинских и Апачинских терм к узлам пересечения глубинных разломов позволяет предположить глубинное происхождение гелия. В этой связи рассмотрим соотношения изотопов гелия в Малкинских и Апачинских водах. Для Малкинских горячих вод эта величина равна 7.1×10^{-6} , для Апачинских – 6.5×10^{-6} (Каменский и др. 1979). Нормирование

по отношению к воздуху дает значение 5.1 и 4.7 соответственно. Используя переводной коэффициент 12.5, получаем содержание мантийного гелия в Малкинских горячих водах составляет 63.8%, а для в Апачинских – 58.7%.

3.2.3. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

Расчитанные индексы насыщения для Малкинских и Апачинских вод свидетельствуют, что щелочные воды значительно пересыщены, главным образом, по отношению к тремолиту, тальку, прениту, сепиолиту, сапониту, хризотилу, хлориту. Среди цеолитовых минералов устойчивы только низкотемпературные разновидности: гейландит, морденит, анальцит. Характерно появление высокомагниевого вторичного минерала (талька, тремолита), что может быть связано с нахождением здесь в нижнемеловых отложениях ирунейской свиты сланцев с повышенным содержанием магния.

3.2.4. Изотопы кислорода и водорода

Данные, полученные диссертантом по изотопным отношениям кислорода и водорода для Малки-Апачинских терм свидетельствуют, что водная составляющая имеет метеорное происхождение. Значение $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от -15.2 до -16.5% , а δD от -106 до -116% .

Заканчивая описание Малки-Апачинских терм можно отметить следующее.

Воды являются слабоминерализованными азотными щелочными термами, формирование которых происходит без явного влияния вулканических процессов. Изотопные отношения кислорода и водорода для вод Малки-Апачинского района свидетельствуют, что водная составляющая имеет метеорное происхождение. Химический состав вод образуется за счет реакций взаимодействия вода-порода. Существующие различия состава вод определяются различием состава водовмещающих пород и вероятно временем их взаимодействия с водами. Более низкая минерализация Апачинских вод и повышенная концентрация гидрокарбонат-иона свидетельствует о высокой скорости водообмена по сравнению с Малкинскими. Высокая щелочность вод ($\text{pH} > 9$) и повышенная магниальность водовмещающих пород способствуют их пересыщению в первую очередь по отношению к Mg-Ca минералам (тремолиту, прениту, сепиолиту, тальку).

3.3. Мутновский геотермальный район

В работе дан обзор работ выполненных предшественниками по данному району и изложены новые данные по химическому составу вод, изотопным отношениям кислорода, водорода и стронция. Проведен расчет физико-химического равновесия реакций в системе вода-порода.

Для территории Мутновского геотермального района (рис. 6) характерна активная гидротермальная деятельность, проявляющаяся в виде многочисленных горячих источников и выходов перегретого пара. В Мутновском районе открыто одноименное месторождение парогидротерм, Жировское – перегретых вод и Войновское и Вилючинское – горячих вод.

Опубликованные данные (Вакин, 1976; Геотермические и геохимические исследования..., 1986; Таран, 1988; Кирюхин и др. 1998, и др.) по Северо-Мутновским, Дачным, Жировским и Войновским термам свидетельствуют о преобладании $\text{Na}^+ + \text{K}^+$

среди основных катионов. Дополнительные данные получены автором в ходе выполнения проекта.

3.3.1. Химический состав. Основные ионы и микроэлементы

Ниже приведен состав фумарол и кипящих котлов кратера Мутновского вулкана и терм, Северо-Мутновского поля, Дачного, Войновского и Вилючинского участков.

Кратер Мутновского вулкана. В составе фумарольных выделений ($t = 158^{\circ}\text{C}$) заметно преобладание содержания Ca^{2+} над $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$. Среди анионов отмечается только сульфат-ион. Следует отметить аномально высокое содержание Zn – 1.86 мг/л, а также Pb , Al , Sb , Cr , Ni , Cu (табл. 2). Заметны количества Sr , Ba , Cs . Высокие концентрации металлов для фумарольных полей отмечается многими исследователями. Для кислых вод фумарольных полей Тихоокеанского кольца концентрация цинка может достигать 90 мг/л (Басков и Суриков, 1975, 1989). В кипящих котлах Донного поля среди катионов преобладает Ca^{2+} (500 мг/л), содержание $\text{Mg}^{2+} > 30$ мг/л. Среди анионов отмечается только сульфат-ион, концентрация которого варьирует от 610 мг/л до 1940 мг/л. Отмечается присутствие Sc (до 1.6 мкг/л) и Zr (0.49 мкг/л). Высокое содержание Fe (до 170 мг/л) и Mn (> 2 мг/л) встречено в одном из кипящих котлов. В другом котле отмечено высокое содержание Be (до 6 мкг/л), Al (до 5.3 мг/л), Co (до 54 мкг/л), повышенное содержание Cr , Ni , Zn . Температура вод в котлах равна 94°C , $\text{pH} = 2.34$ и электропроводность (SEC) $5940 \mu\text{S/cm}$ (табл. 2). Кипящие котлы демонстрируют пример глубокой переработки окружающих пород кислыми водами.

Северо-Мутновское поле. Водяная смесь парогазовых струй ($t = 97.7^{\circ}\text{C}$), по нашим данным, характеризуется невысокой электропроводностью (SEC) – $137 \mu\text{S/cm}$. В составе основных катионов отмечается некоторое преобладание натрия над кальцием. Среди анионов – резкое доминирование гидрокарбонат-иона (159 мг/л) над сульфат-ионом (22 мг/л). Содержание хлор-иона менее 0.4 мг/л. Воды нейтральные с $\text{pH} = 7.13$. В связи с низкой минерализацией концентрация микроэлементов невысока, можно лишь отметить повышенное содержание Zn – 13 мкг/л. Е.А. Вакин (1976) отмечает, что парогазовые струи этого участка достаточно близки между собой по составу. Несмотря на общую низкую минерализацию парогазовой смеси, "цинковая специализация" наследуется от кратерных фумарол.

Дачный участок. Дачный участок в геологическом и гидрогеологическом плане изучен наиболее полно по сравнению с остальными районами. Сочетание структурных факторов (пересечение меридионального глубинного разлома с разломами северо-восточных направлений), относительно низкий гипсометрический уровень по отношению к водосбору, направление подземного стока и другие факторы позволяют предполагать, что Дачный участок является основным центром разгрузки вод и тепла Мутновской гидротермальной системы (Вакин, 1976; Геотермические и геохимические исследования..., 1986). Практически все термопроявления приурочены к пемзовым туфам, которые перекрыты игнимбритами, играющими роль бронирующего слоя.

Нами проанализированы несколько выходов Дачных терм: один из Активной группы, воды скважины 1, принадлежащие к Медвежьей группе, два естественных выхода термальных вод, окруженных травертинами (табл. 2). Для скважины 1 характерно резкое преобладание щелочей ($\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$) = 277.3 мг/л над Ca^{2+} (2.92 мг/л). Содержание $\text{Mg}^{2+} < 0.4$ мг/л. Отношение $\text{Na/K} = 5.55$. Среди анионов отмечается преобладание Cl . Отмечается

достаточно высокая концентрация Si (325 мг/л), а также повышенное содержание Li (2.2 мг/л), Al (1 мг/л), Mo (0.1 мг/л), Cs (0.1 мг/л). Содержание В достигает 23 мг/л. Указанные воды могут быть отнесены к водам глубоких горизонтов, при этом соотношение анионов $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$.

Анализ пароводяной смеси одного из гейзеров показал, что она имеет кислую реакцию с $pH = 5.3$, электропроводность (SEC) равную $58.8 \mu S/cm$, концентрацию щелочей ($Na^+ + K^+$), не превышающую 2 мг/л, $Ca^{2+} = 2.3$ мг/л. Анионная часть представлена SO_4^{2-} (17.4 мг/л) и HCO_3^- (3.4 мг/л), содержание Cl^- и NH_4^+ около 1 мг/л. Концентрация микроэлементов сравнительно низка, в то же время при данной низкой минерализации вод содержание цинка превышает 3 мкг/л. Эти данные отражают состав верхней "паровой шапки" месторождения ($HCO_3^- - SO_4^{2-} - Na^+$ воды). Хлоридно-гидрокарбонатные воды обнаружены в двух источниках (Купольном и Травертиновом). Это щелочные воды с $pH = 7.31$ и 8.18 соответственно, с довольно близкой минерализацией (SEC = $1340-1370 \mu S/cm$). По типу вод они близки к описанному источнику в Активной группе с преобладанием щелочей ($Na^+ + K^+ = 244-213.4$ мг/л) над Ca^{2+} (12.4-21.8 мг/л), содержанием Mg < 1 мг/л. В анионной части – Cl^- (244-278 мг/л) > HCO_3^- (118-202 мг/л) > SO_4^{2-} (58.7-62.3 мг/л); NH_4^+ около 0.5 мг/л. В то же время содержание ряда элементов Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Sb, Cs и др. значительно ниже, чем в источнике Активной группы. Содержание Si в этих водах также заметно ниже, чем в скважине и Активной группе, что, вероятно, связано с формированием травертинов (осаждением кремнезема), окружающих данные источники. Скорее всего, в этих источниках с близких составом основных компонентов происходит разгрузка вод нижних горизонтов, которые в процессе подъема испытали ряд химических изменений, разбавление грунтовыми водами и т.д.

Войновские источники. В таблице 2 приведены данные по составу терм Войновской группы. Войновские горячие воды, по нашим данным (источник и скважина с $t=78.4$ и $97.2^\circ C$ соответственно), являются слабокислыми водами (pH для источника 6.66, для скважины 5.92). Электропроводность вод невысокая: в источнике $850 \mu S/cm$, в скважине – несколько выше ($1126 \mu S/cm$). Различия в минерализации, pH и температуре между скважиной и источником связаны с разбавлением вод источников грунтовыми водами. Войновские термы располагаются в поле Na-вод, но содержание Ca также существенно. По составу анионов воды смешанного типа. Среди особенностей химического состава можно отметить повышенные содержания Si (60-70 мг/л), Sr (0.4-0.5 мг/л), В (6.7-9.6 мг/л), Sb (6-26 мкг/л), Mn (0.2-0.27 мг/л) при низком содержании Fe (0.12-0.03 мг/л). Здесь наиболее высокие содержания Be (1.9-2.3 мкг/л), Ge (8-11 мкг/л), в то время как Al имеет невысокие концентрации. Большинство рудных элементов (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, La, Mo, Cd, Pb, Bi, U), также имеют невысокие концентрации. По содержанию Li:Rb:Cs воды близки Дачным и, как будет показано ниже, Вилючинским термам. Соотношение Li:Rb:Cs составляет для источника и скважины 100:10:7 и 100:8:6 соответственно.

Вилючинские термы. Воды Вилючинской термальной области находятся на периферии Мутновского гидротермального района. Рассмотрены практически все проявления Вилючинских терм. Химический состав самых высокотемпературных вод для данного района приведен в таблице 2.

Воды источников имеют слабощелочную реакцию, по составу это $HCO_3^- - Na$ воды с содержанием NH_4^+ до 0.23 мг/л. В катионной части содержания ($Na^+ + K^+$) преобладают над Ca^{2+} . По составу анионов воды гидрокарбонатные. Содержание Si очень устойчивое (54-57 мг/л). Весьма сходны содержания большинства микроэлементов

среди опробованных вод: Sr (около 1 мг/л), Ba (около 0.05 мг/л), Li (0.8-1 г/л), B (5.5-5.9 мг/л), Be (около 0.2 мкг/л). Аналогично Войновским водам $Mn > Fe$. Содержание F^- превышает 1 мг/л; отмечается повышенное содержание Br (0.4 мг/л), I – около 0.2 мг/л. Содержание Al относительно низкое (3-11 мкг/л), как и Ga (0.04 мкг/л). При этом за исключением одного источника несколько повышены содержания Co (около 0.2 мкг/л), Ni (до 5.2 мкг/л), Cu (до 1.7 мкг/л), Zn (до 2.8 мкг/л), Ge (7.7-9.5 мкг/л); отмечается устойчивое присутствие Y (0.5-0.6 мкг/л) и La (0.01-0.05 мкг/л). Из всех опробованных здесь источников только для Нижнего источника характерны заметно более высокие содержания Zr (22.4 мкг/л), Cd (0.18 мкг/л), Pb (0.35 мкг/л), Tl (0.14 мкг/л).

3.3.2. Газовый состав

Состав газов в Мутновском геотермальном районе достаточно хорошо изучен (Геотермические и геохимические исследования..., 1986; Таран, 1988). Основу составляет углекислый газ и азот, которых в скв. 1 Дачного участка обнаружено 62.5% и 25.18% соответственно, в Войновских источниках – 47.6% и 47%, в Вилючинских – 33.7% и 65.6%, соответственно. Кроме того, возможны появления первых процентов сероводорода и метана (Войновские источники).

3.3.3. Сравнительный геохимический анализ вод

Полученные нами данные по фумаролам и их конденсатам кратера вулкана Мутновского, свидетельствуют, что соединения серы являются доминирующими (619 мг/л и 41.7 г/л SO_4^{2-} , соответственно). Другой особенностью изученных проявлений является аномально-высокие концентрации Zn, Pb, Al, Sb, Cr, Ni, Cu. В фумарольных водах доминирует кальций над натрием, тогда как в конденсате картина обратная. Состав вод в водяных и грязевых котлах формируется под действием поднимающихся газов, растворяющихся в водах, расположенных на участках понижений. Вода становится, как правило, ультракислой и происходит интенсивное выщелачивание элементов из окружающих пород. В зависимости от соотношения газов, воды и состава пород соотношение компонентов может широко варьировать, формируя разнообразие состава вод таких котлов.

Для остальных участков важную роль играет натрий. Незначительное превышение кальция над натрием отмечается для парогазовой смеси одного из Дачных проявлений. Все воды содержат достаточно низкое содержание магния. В анионной части вариации состава более значительные. Данные, полученные автором, свидетельствуют, что воды чаще всего не имеют одного доминирующего аниона, за исключением Нижнемутновского термопроявления, где гидрокарбонат-ион является определяющим. Натрий имеет достаточно хорошую связь с хлором, т.е. хлоридно-натриевый раствор является определяющим в образовании паровой фазы. Хлор-ион имеет довольно хорошую корреляцию с Rb и определенную зависимость с В. Сернистый газ, соединяясь с водой, оказывает сильное кислотное воздействие на окружающие породы, способствуя выщелачиванию многих элементов. В частности, отмечается хорошая зависимость между кальцием и сульфат-ионом. С увеличением содержания SO_4^{2-} отмечается возрастание концентрации Cr, Y, La. Кальций достаточно хорошо коррелирует со Sr. Среди щелочных элементов отмечается корреляция между K и Rb; Rb и Li; Rb и Cs; Li и Cs.

3.3.4. Изотопы кислорода, водорода и стронция

Накоплено достаточно данных по соотношению изотопов кислорода и водорода в водах Мутновской гидротермальной системы (Сережников, 1982; Геотермические и

геохимические исследования., 1986; Таран и др. 1986; Чешко, 1991; Кирюхин и др., 1998). Практически все исследователи сходятся в одном: основной объем в гидротермах составляет вода метеорного происхождения. Данные, полученные нами по составу стабильных изотопов кислорода-18 и дейтерия, показывают, что большая часть точек располагается близко к метеорной линии Крейга (5). Температурное фракционирование изотопов отражается в основном в некотором пропорциональном сдвиге вдоль метеорной линии, в частности, более легких паровых проб. И только для группы вод кипящих котлов происходит сдвиг в сторону утяжеления кислорода благодаря дополнительному привносу тяжелых изотопов кислорода из пород.

В работе подробно рассмотрено поведение изотопов стронция в поверхностных и термальных водах. Характер изотопных отношений стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в поверхностных и подземных водах зависит от целого ряда причин и, в первую очередь, от соотношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в дренируемых ими породах. Изотопы стронция, переходящие в раствор в результате взаимодействия воды с разными типами пород, перемешиваются и изотопно гомогенизируются. В полной мере это относится и к водам гидротермальных систем, которые в результате взаимодействия с окружающими породами могут достигают изотопного равновесия. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение изменяется также в случае смешения вод разного генезиса, например морских и пресных. Это позволяет использовать изотопы стронция наряду с изотопами кислорода и водорода при анализе происхождения вод – например, оценить участие и долю вод морского происхождения, как это было сделано для гидротермальной системы Рекьянес (Elderfield et al., 1981) или определить степень смешения вод разных гидрохимических типов (Пампура, 1975, 1977). Термальные воды, взаимодействуя с окружающими породами и минералами, получают усредненное по породам значение соотношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, что хорошо видно на рис. 8. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в травертинах и термальных источниках полностью совпадает, что свидетельствует о наступлении изотопного равновесия между водами и травертинами, выпавшими из

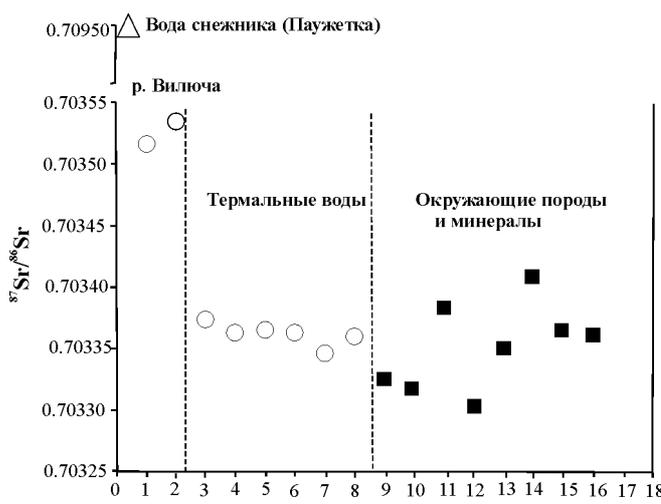


Рис. 8. Соотношение изотопов стронция в водах и породах Вилючинского бассейна. Поверхностные воды: 0 – вода снежника, Паужетка (Пампура, 1981); 1 – р. Вилюча (верховье); 2 – р. Вилюча (ниже термальных источников). Термальные воды: 3 – источник; 4 – скважина; 5 – скважина; 6 – штольня; 7 – сток из штольни; 8 – скважина; 9 – источник.

Окружающие породы: 9 – андезит; 10 – игнимбрит; 11 – диорит; 12 – липарит; 13 – кальцит; 14 – гипс; 15 – травертин источников; 16 – травертин скважины

них. Из сопоставления данных по изотопам стронция для Паужетской (Камчатка), Роторуа (Новая Зеландия), исландских гидротермальных систем, а также Вилючинских источников следует вывод о сходном происхождении вод – метеорном. Питание вод в Вилючинскую гидротермальную систему происходит за счет поверхностных вод Вилючинского водосбора. Основным источником поступления стронция в термальные воды Вилючинской системы – окружающие породы, с которыми воды находятся в изотопном (по стронцию) равновесии.

3.3.5. Температурные условия формирования вод

Для Дачного участка использование тех или иных геотермометров подробно рассмотрено Ю.А. Тараном (Геотермические и геохимические исследования..., 1986). Нами проделана подобная работа для остальных проявлений, а именно для Вилючинских и Войновских терм. Наиболее приемлемым является SiO_2 (кондуктивный) – геотермометр, который дает значение температуры глубинного раствора по скв. 1, равное 284°C , для источника Активной группы – 279°C . Указанная температура для водного резервуара Дачного участка близка таковой ($260\text{-}280^\circ\text{C}$) приведенной в работе Ю.А. Тарана с соавт. (1983, 1986), полученная по другим геотермометрам. Для Вилючинского участка температура водного резервуара близка к 180°C , для Войновских терм она составила 163°C .

3.3.6. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

В работе подробно рассмотрены вопросы расчета равновесий в системе вода-минерал для условий Мутновской гидротермальной системы. Расчеты показывают, что изученные воды пересыщены в основном по отношению к альбиту, адуляру, эпидоту, кварцу цеолитам, глинистым минералам, вместе с тем они близки к равновесию с кальцитом, арагонитом и гипсом. Это подтверждается и природными наблюдениями (Okrugin, 1995; Slovtsov, 2001). Фактически для Мутновской гидротермальной системы достаточно четко разделяются зона питания с $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Na}$ метасоматозом и зона разгрузки преимущественно с калиевым метасоматозом. Вилючинско – Войновские термы, расположенные на периферии, характеризуются альбит-цеолитовой ассоциацией вторичных минералов. Здесь нет эпидота, вайракита, пренита, сапонита и других минералов, которые встречены в хлоридно-натриевых водах корневого потока.

В работе подробно рассмотрены вопросы зависимости индексов насыщения минералов от температуры и на примере Вилючинских терм показано, что для альбита и адуляра насыщение раствора наступает выше 20°C , а для кальцита $> 50^\circ\text{C}$.

Таким образом, в Мутновском геотермальном районе формирование химического состава вод происходит как за счет переработки водовмещающих пород, так и вследствие глубинного привноса вещества (в первую очередь газов: CO_2 , HCl , H_2S и др.) Воды корневого потока, вскрытые на глубине 1000 м, являются хлоридно – натриевыми. Расположенная выше "паровая шапка" имеет невысокую минерализацию и, судя по опубликованным и нашим данным, характеризуется изменчивым составом, но в соотношении основных анионов существенную роль играют сульфат- и гидрокарбонат-ионы. Дальнейшее разнообразие вод связано с поведением вод корневого потока в зависимости от температуры, давления и конкретных геолого-гидрогеологических условий (положения уровня грунтовых вод, проницаемость пород). В fumarолах, располагающихся на возвышенных малообводненных участках, наряду с высоким

содержанием серы отмечаются аномально-высокие концентрации Zn, Pb, Al, Sb, Cr, Ni и Cu. Кипящие водяные и грязевые котлы, располагающиеся гипсометрически ниже, демонстрируют пример глубокой переработки вещества весьма агрессивными кислыми растворами, когда содержания породообразующих и рудных элементов возрастают на несколько порядков значений. Воды, формирующиеся на удалении от вулканически центров Войновские и Вилючинские термы характеризуются смешанным составом анионов (Войновские) или с преобладанием гидрокарбонат-иона. (Вилючинские), а среди катионов резко преобладает натрий. Дополнительные исследования по изотопным соотношениям кислорода водорода в термальных и поверхностных водах подтвердили полученные ранее данные о преимущественно метеорном происхождении термальных вод Мутновского геотермального района. Анализы соотношения изотопов стронция в водах и окружающих породах Вилючинского района свидетельствует о том, что основным поставщиком стронция в термальные воды являются вмещающие породы, с которыми воды находятся в изотопном (по стронцию) равновесии.

3.4. Узон-Гейзерный геотермальный район

Район расположен в пределах мезо-кайнозойского субдукционного вулканического пояса (Восточно-Камчатского вулканического пояса). По расчётам В.Д. Дмитриева с соавт. (1979), периферический магматический очаг под среднеплейстоценовой Кальдерой Узон вероятнее всего располагается на глубине до 2.5 км. Узон-Гейзерная гидротермальная система вскрывается в пределах мощной вулкано-тектонической депрессии. Современная гидротермальная деятельность сосредоточена в приосевой зоне кальдеры, тяготея к ее северному борту. Отмечается четкий тектонический контроль термопроявлений, приуроченных к узлам пересечений глубинного разлома с оперяющими трещинами северо-восточного простирания. По периферии, под внутренними бортами кальдеры, находятся термальные поля, располагающиеся на пересечениях оперяющих разломов с кольцевыми.

3.4.1. Химический состав вод. Основные ионы и микроэлементы

Современная гидротермальная деятельность в Кальдере Узон сосредоточена в крайнем западном секторе вулкано-тектонической депрессии. Термоанамалия выражена несколькими, разными по интенсивности и характеру зонами на площади в 15 км² в самой пониженной части дна кальдерной чаши.

В области разгрузки гидротермальной системы Кальдеры Узон термальные воды коренной струи и ее возможные дифференциаты сближены в пространстве. Здесь встречены почти все химические типы вод, присущие зонам питания высокотемпературных гидротермальных систем (Пилипенко, 1974). Распределение химических типов термальных источников по Г.Ф. Пилипенко (1974, 1976), С.И. Набоко (1980), Г.А. Карпову (1988) подчиняется концентрической зональности.

Дополнительные данные, полученные нами (5) в результате выполнения совместного проекта для некоторых источников и термальных озер Кальдеры Узон и долины Гейзеров. Опробованные термальные воды по химическому составу соответствуют преобладающему Cl-Na типу. Зависимость Na и Cl практически прямолинейная, лишь в ист. Северном соотношение Na/Cl возрастает из-за уменьшения концентрации хлора и относительного возрастания роли сульфат-иона в анионной группе. В то же время соотношение Cl/SO₄ максимально в ист. Центральном, что соответствует максимальной минерализации и наиболее ярко выраженному хлоридному составу вод.

Во всех источниках велико содержание K^+ , которое приближается, а в опробованных источниках Долины Гейзеров и ист. Центрального превышает содержание Ca^{2+} . Содержания калия хорошо коррелируют с натрием, указывая на общий источник их поступления в воду. В источниках кальдеры Узон отмечается высокое содержание аммиака, на порядок превышающее значения в трех опробованных источниках Долины Гейзеров. При этом одинаковое соотношение NH_4^+/Cl^- (0.016 и 0.014) и практически одинаковые содержания Mg, Sr, B, I в источнике Бурлящем и оз. Хлоридном указывают на общий источник формирования этих термальных вод (5).

Максимальной минерализации ист. Центрального соответствуют максимальные значения не только Na, Cl, но и Si, Li, Rb, Cs, Sb, V, Br, I, а также Zn, Pb, Cd, Ni, Cu, Be, Cr (табл. 2). Вместе с тем в оз. Хлоридном отмечены наиболее высокие содержания Al (> 1.6 мг/л), La, Y. Наиболее низкие содержания элементов характерны для ист. Северного, хотя здесь встречены максимальные содержания бария.

Источники Долины Гейзеров попадают в поле хлоридно-натриевых вод, но от вод Кальдеры Узон они отличаются более высокими значениями фтора и более низкими – магния. Распределение и миграция микроэлементов в значительной степени связаны с кислотно-щелочными условиями вод. Для терм. кислого состава характерны повышенные содержания алюминия, бария, халькофильных и редкоземельных элементов, в то время как в щелочных водах более подвижны Mo, Ga и др. Наблюдается закономерное снижение концентраций алюминия и никеля с уменьшением кислотности вод. В группе редких щелочей в основном преобладает Li, превышая, как правило, в несколько раз содержания Rb и Cs. Однако в ист. Северном содержание Li ниже, чем Rb, и соотношение трех элементов принципиально иное. В целом содержания хлора хорошо коррелируют с содержанием натрия и брома, а также бора, сурьмы, лития, рубидия, цезия. Общая приуроченность к корневому глубинному термальному потоку указывает на общий источник поступления этих элементов в гидросистему. Другие элементы демонстрируют менее тесную связь с хлором. Кроме указанных элементов в гидротермах встречены Au, Ag, Hg, а также отмечены высокие содержания As (Набоко, 1980; Карпов, 1988 и др.). Рассчитанные автором формы нахождения элементов в водном растворе позволяют заключить следующее. Для хлоридно-натриевых вод характерно появление хлоридов натрия и калия, для остальных типов вод этих форм нет. Для вод корневого потока наряду с ионной формой цинка, возможно нахождение $ZnCl^+$, а для меди только форма $CuCl_2$. Повышение в периферийных термах гидрокарбонат-иона приводит к формированию соединений с HCO_3^- .

3.4.2. Газовый состав

Газовый состав указанных терм достаточно подробно рассмотрен в работах В.И. Кононова (1983), И.П. Луговой с соавт., (1987), Б.Г. Поляка (1988) Г.А. Карпова (1988). По их данным, в основе спонтанно выделяющихся газов преобладает углекислый газ, содержания которого варьируют в пределах 42- 95%, при этом количество проявлений, в которых $CO_2 > 80\%$ резко преобладает (Луговая и др., 1987). Вторым по распространенности является азот, содержания которого, как правило, не превышают десяти %. Первых процентов могут достигать концентрации сероводорода, водорода и метана. Так же как и в рассмотренных выше Мутновской и Паратунской гидротермальных системах, значение $\delta^{13}C$ варьирует в очень узких пределах от -2.1 до -6.1‰ (Луговая и др., 1987).

др., 1987). Работами И.Л. Каменского с соавторами (1979) установлена значительная доля мантийного гелия в Кальдере Узон с отношением $^3\text{He}/^4\text{He}$ близким 10×10^{-6} , что соответствует 90% мантийного гелия. Использование отношения $\text{C}/^3\text{He}$, дает значения $n \times 10^9 - n \times 10^{10}$, что может свидетельствовать о глубинной природе углекислого газа.

3.4.3. Изотопы кислорода и водорода

К настоящему времени накоплены данные по изотопному составу кислорода и водорода разных типов вод Узон-Гейзерной системы (Луговая и др., 1974; Карпов, 1988; Есиков и др., 1989, Чешко, 1991 и др.).

Диссертантом дополнены и объединены с полученными ранее данными сведения по изотопам δD и $\delta^{18}\text{O}$ вод Узон-Гейзерной системы (5). Анализ объединенных данных показал, что основная масса точек ложится близко к прямой метеорных вод Крейга. Гидрокарбонатные воды наиболее точно соответствуют региональному метеорному изотопному фону. Их формирование протекает особенно близко к поверхности, изотопный состав заметно не меняется в сравнении с исходной водой. Более легкими по составу являются конденсатные воды, что вполне соответствует более легкому изотопному составу пара по отношению к воде. "Облегчение" происходит равнозначно как для кислорода, так и для водорода. При потере же парогазовой фазы в водах наблюдается некоторое "утяжеление" их изотопного состава. Наиболее высокотемпературные воды смещаются вверх по прямой Крейга относительно метеорных вод близлежащей территории. Для этих групп, и прежде всего хлоридных натриевых вод, отмечается некоторое смещение вправо от линии метеорных вод. Оно происходит благодаря утяжелению кислорода воды, что связано, скорее всего, с обменными реакциями с вмещающими породами. Полученные нами данные не показывают четкой зависимости содержания хлора (связанного, прежде всего, с корневым потоком) и тяжелого изотопа кислорода. Вместе с тем, четко выделяется группа, связанная с кипящими котлами и имеющая относительно тяжелый изотопный состав кислорода при сравнительно невысокой минерализации. Следовательно, имеющийся материал позволяет заключить, что хлоридно-натриевые воды формируются в результате взаимодействия на глубине метеорных вод с окружающими породами. На состав этих вод, оказывает влияние и глубинный флюид, возникающий за счет дегазации магматического очага. Как было показано выше, углекислый газ имеет глубинное происхождение. Наряду с углекислым газом в составе флюида присутствует сероводород и другие летучие (Карпов 1988; Есиков и др. 1989).

3.4.4. Температурные условия формирования вод

Автором рассчитаны базовые температуры водного резервуара (резервуаров) Узон-Гейзерной гидротермальной системы с использованием гидрохимических термометров. Наиболее приемлемым геотермометром в данном случае, по мнению автора, является К/Na геотермометр (5). Расчетная температура водного резервуара равна 200°C . Это подтверждается и данными В.А. Ильина, В.И. Кононова и др. (1979).

3.4.5. Вторичное минералообразование. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

В силу активной поствулканической деятельности вмещающие породы района в той или иной степени претерпели вторичные изменения. Согласно Г.А. Карпову (1988), в фумарольно-сульфатную стадию образовалась подформация серных куполов и серных

опалитов, в собственно гидротермальную стадию произошло образование метасоматитов разноглубинных зон: субвулканической (на умеренных глубинах), субаэральной (на малых глубинах) и зоны сернокислотного выщелачивания с сопряженным минералообразованием в приповерхностных условиях. Наибольшее влияние на изменение окружающих пород имеет собственно гидротермальная стадия.

Хлоридно-натриевые воды, согласно расчетным данным, формируют тот же набор вторичных минералов (адуляр – эпидот – хлорит – вайракитовую ассоциацию), что и воды подобного состава Мутновского вулкана (5).

Глава 4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМ СИХОТЭ-АЛИНЯ И КАМЧАТКИ

В работе подробно рассмотрены вопросы, формирования химического состава изученных вод, происхождения водной составляющей и газов в гидротермах, а также влияния вод на состав водовмещающих пород.

4.1. Химические особенности изученных вод

Изученные воды характеризуются значительными вариациями химического состава как по макро-, так и по микрокомпонентам. В работе показано, что по составу основных катионов термальные воды характеризуются преимущественно натриевым составом, за исключением кипящих котлов. Для углекислых холодных вод доминирующим является кальций. По составу основных анионов наблюдается большее разнообразие. В изученных высокотемпературных Камчатских термах доля гидрокарбонат-иона незначительна и вариации состава обусловлены соотношением хлор – и сульфат – ионов. В низкотемпературных термах, включая периферийные воды высокотемпературных гидротермальных систем, доля гидрокарбонат – иона значительно увеличивается. Естественно, в углекислых холодных водах Приморья содержание гидрокарбонат-иона на порядок превосходит содержания сульфат – и хлор-ионов.

Если проследить эволюцию вод по основным ионам (рис. 9, 10), то можно отметить следующее. В исходных метеорных водах, как Приморья, так и Камчатки, преобладающим является натрий. В грунтовых водах – кальций доминирует, т.е. здесь происходит его преимущественное накопление (Шварцев, 1978, 1998; Зайцев, 1986 и др.) Далее по мере погружения вод в более глубокие горизонты развитие идет по двум сценариям. При добавлении углекислого газа для систем с активным водообменом, в воде опережающими темпами, в сравнении с другими ионами, происходит преимущественное накопление кальция, вплоть до насыщения по отношению к карбонатам. Углекислые воды в этой ситуации становятся слабокислыми. Согласно второму сценарию, при погружении вод на более глубокие горизонты и нагревании их как за счет термоградиента, так и от других источников тепла, происходит преимущественное накопление натрия. В этой ситуации воды, как правило, имеют щелочной характер.

По основным анионам независимо от состава метеорных вод (для Камчатки это сульфатные, а для Приморья – смешанный тип) все грунтовые и поверхностные воды попадают в поле с преобладанием гидрокарбонат-иона, и далее развитие

систем идет разными путями. В углекислых водах Приморья доля



Рис. 9. Эволюция состава вод (по основным катионам) в цикле: дождевые – пресные (подземные и поверхностные) – термальные.

1 – термы кальдеры Узон (использованы данные Г.Ф. Пилипенко (1976), Г.А. Карпова и др. (2000); 2 – термы Дачного участка; 3 – термы Паратунского геотермального района; 4 – Войновские и Вилючинские термы; 5 – термы Приморского края; 6 – углекислые воды Приморья

гидрокарбонат-иона резко возрастает за счет растворения поступающего углекислого газа. Если нет дополнительного поступления серы, хлора и углекислого газа, как в Приморских термах, то состав терм по основным анионам сходен с фоновыми грунтовыми водами (рис. 10). В случае дополнительных поставок хлора или серы в систему (за счет разных источников) происходит изменение состава вод в зависимости от соотношения ионов. Таким образом, воды всех рассмотренных систем на начальном этапе проходят через $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ воды.

Поведение микроэлементов в водном растворе носит более сложный характер. В изученных водах их концентраций, как правило, не достаточно для образования самостоятельных минеральных фаз, за исключением минералов мышьяка в кальдере Узон (Карпов, 1988). Поэтому их поведение контролируется, прежде всего, физико-химическими параметрами водной среды. Разные геохимические типы вод (углекислые холодные, щелочные азотные термы, кислые сульфатные), имеют различные уровни концентраций микроэлементов. Даже в пределах одного геохимического типа, незначительное изменение pH, и $T^\circ\text{C}$ приводит к изменению концентраций микроэлементов. Это хорошо видно на примере Паратунского месторождения горячих вод.

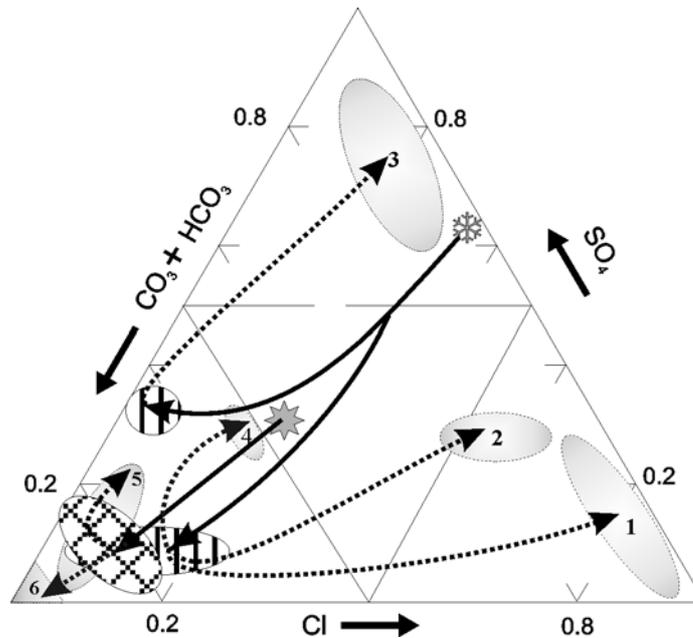


Рис. 10. Эволюция состава вод (по основным анионам) в цикле: дождевые – пресные (подземные и поверхностные) – термальные.

Условные обозначения на рис. 9

Нижнепаратунский участок, характеризующийся в целом, более низкими значениями pH и более высокой температурой, имеет повышенные концентрации Ba, Sr, Ni, Pb, Zn и др по сравнению с другими участками.

Кроме того, при осаждении породообразующих минералов из водного раствора, часть элементов примесей также удаляются из раствора. При прочих близких условиях (pH, Eh, T°C, TDS, соотношения основных ионов), как было показано выше, микроэлементный состав вод отражает различие состава водовмещающих пород. Различия могут проявиться уже на начальной стадии в фоновых водах, например, по Mo, As, Cs, Li в углекислых водах Приморья. В дальнейшем с увеличением общей минерализации вод концентрации этих элементов пропорционально растут. Несмотря на сходство вод Паратунского геотермального района, Начикинское, Карымшинское и собственно Паратунское проявления имеют различия по Be, Ge, Rb, Mo, Cs и другим элементам, отражающие, прежде всего отличия в составе водовмещающих пород. Туфы кислого состава распространены на Карымшинской площади, андезито-базальты, гранодиориты и туфогенные песчаники на Паратунской площади и андезиты, дациты и метаморфические породы на Начикинской.

Уровни концентраций элементов редкоземельной группы напрямую зависят от кислотности – щелочности вод. В кислых водах концентрации РЗЭ значительно выше чем в щелочных. В кислых бессточных водах котлов вулкана Мутновского содержание La на два порядка больше чем в щелочных водах. В то же время, распределения РЗЭ отражает

(с учетом фракционирования) концентрацию их в минерале – хозяине. При большой скорости водообмена, на начальном этапе взаимодействия вода-порода, когда растворяется плагиоклаз, профиль РЗЭ имеет ярко выраженную Се анамалию. По мере увеличения времени взаимодействия и растворения других минералов носителей РЗЭ, уровень концентраций РЗЭ растет и профиль сглаживается.

Естественно, преобладание того или иного иона в водном растворе сказалось и на формах миграции элементов. Преимущественно хлоридно-натриевые воды Мутновского вулкана (Дачный участок) и Кальдеры Узон характеризуются сходными формами нахождения элементов в водном растворе. Отметим преимущественное нахождение в растворе меди в виде хлорида меди (CuCl_2), примерно в равных соотношениях форм цинка в виде Zn^{2+} , ZnCl^+ , и ZnSO_4 . Для кислых кипящих котлов начинают преобладать сульфатные формы элементов, а для меди характерна только ионная форма. Повышение в термах гидрокарбонат-иона приводит к формированию соединений с HCO_3^- .

4.2. Источники воды

При определении генезиса гидротермальных систем ключевым вопросом является вопрос происхождения воды. Решение вопроса находится не только в плоскости соотношения метеорной или магматической вод. Здесь возможно участие вод другого генезиса, например морских вод, которые обнаружены в некоторых береговых термах Исландии и Курильских островов. Выявлению типа вод способствует определение в них соотношения изотопов кислорода и водорода. При этом для высокотемпературных терм часто наблюдается отклонения, особенно по кислороду, от линии метеорных вод, требующие своего объяснения в каждом конкретном случае.

Как было показано выше, все рассматриваемые воды Узон-Гейзерной и Мутновской систем располагаются в относительной близости от линии метеорных вод Крейга. В то же время наблюдаются определенные отклонения, особенно по $\delta^{18}\text{O}$ (в сторону утяжеления), для высокотемпературных терм Камчатки (рис. 11). Отклонения по $\delta^{18}\text{O}$ от регионального значения, которые часто называют кислородным сдвигом, могут быть обусловлены для высокотемпературных ($>150^\circ\text{C}$) терм, но крайней мере, двумя причинами: фракционированием в системе вода – пар и изотопным обменом между водой и вмещающими породами. Анализ гидротермальных систем мира показал, что первый фактор в изотопном обмене играет не столь существенную роль (Michard, 1991). Можно утверждать, что основную роль в данном процессе играют вмещающие породы и минералы. Обратимся к конкретным данным по кальдере Узон (Есиков и др., 1989) и Мутновскому геотермальному району (Геотермические и геохимические исследования..., 1986; Кирюхин и др., 1998; Чудаев и др., 2000). Отчетливо виден кислородный сдвиг для Cl-Na вод кальдеры Узон. Наибольший сдвиг по кислороду и водороду наблюдается для сульфатных вод бессточных котлов, когда кислая среда и повышенная температура создают благоприятные условия для глубокой переработки вмещающих пород и изотопного обмена между водой и вмещающими породами. В то же время, для месторождения хлоридно-натриевых вод вулкана Мутновского отклонение от линии метеорных вод менее значимо, хотя температура глубинного резервуара достигает 284°C . Можно предположить, что изотопный обмен между вмещающими породами и водой происходит в ограниченном масштабе в силу высокой скорости фильтрации вод

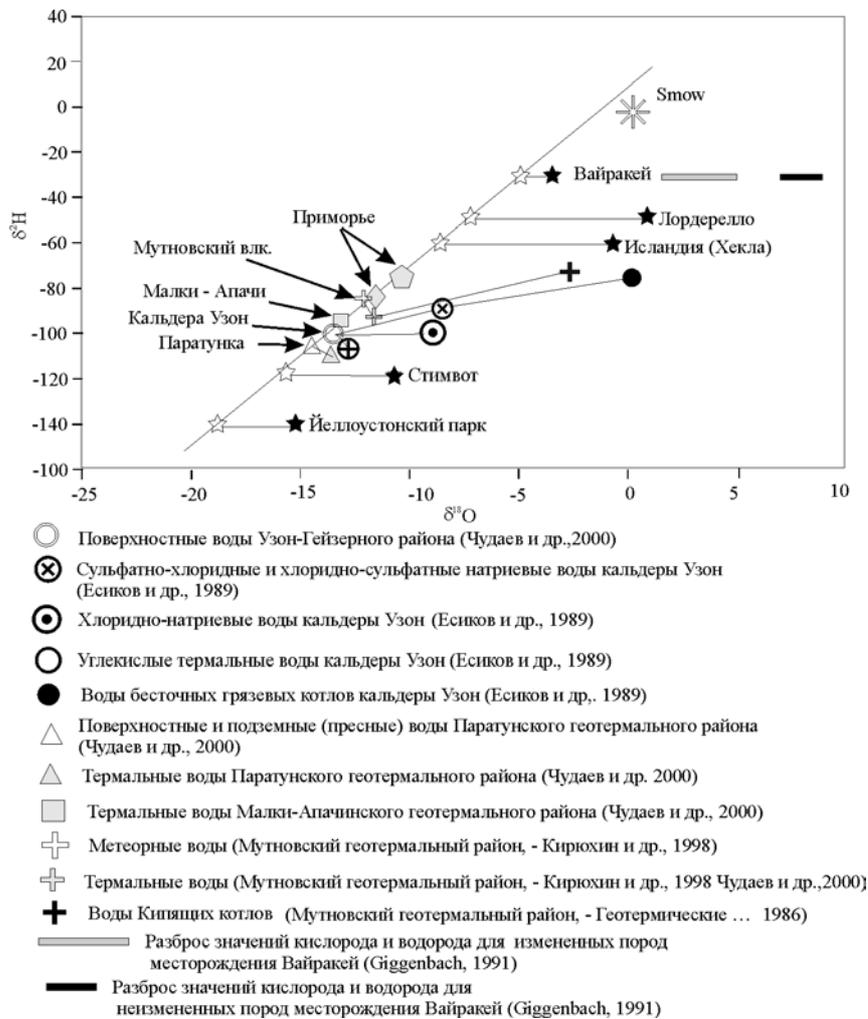


Рис. 11. Соотношение изотопов кислорода* и водорода в изученных районах в сравнении с гидротермальными системами мира.

* Из существующего банка данных использованы максимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ для каждого района

Кирюхин, 1991). Периферийные гидрокарбонатные воды кальдеры Узон характеризуются еще меньшим изотопным сдвигом и расположены практически рядом с региональным значением $\delta^{18}\text{O}$ и δD метеорных вод, поскольку большой объем метеорных вод вовлечен в процесс взаимодействия вода – порода. Сказанное в полной мере относится и к термальным гидрокарбонатным водам Вилючинской группы.

Таким образом, для высокотемпературных гидротермальных систем кальдеры Узон и вулкана Мутновского отмечается наиболее существенное отклонение по кислороду и водороду от линии метеорных вод, что обусловлено процессом изотопного обмена между вмещающими породами и водой. Для низкотемпературных щелочных вод с активным водообменом изотопного сдвига от линии метеорных вод по кислороду и водороду практически не наблюдается (азотные щелочные термы Малки – Апачинского района, Приморские термы) или он минимален (Паратунский гидротермальный район). При таких условиях изотопного обмена между водой и породами практически не происходит. Это свидетельствует, что в формировании этих терм принимала участие главным образом метеорная вода.

4.3. Происхождение газов

В большинстве исследованных гидротермальных систем, как было показано выше, в газовой фазе находятся углекислый газ и азот. Если имеет воздушное происхождение, то углекислый газ, скорее всего, имеет разное происхождение. Безусловно, часть (меньшая) углекислого газа приносится метеорными водами. Фоновые исходные воды, при среднем содержании гидрокарбонат-иона 15 мг/л, могут дать не более 11 мг/л углекислого газа. Остальная его часть (в углекислых водах содержание CO_2 достигает первых сотен мг/л) должна покрываться за счет дополнительных источников. Как было показано выше, для углекислых вод Приморья основным источником углекислого газа является глубинный источник. Здесь возможно его образование за счет метаморфизма карбонатных пород и/или дегазации магматических очагов и мантии. В работе показано, что изученные углекислые воды располагаются в различных геологических структурах Сихотэ-Алиня, в некоторых из них карбонатные породы отсутствуют вовсе. В то же время, $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа изменяется от -4‰ до -7‰ . Следовательно, карбонаты не могут быть основным источником углекислого газа. Трудно представить поступление его из магматических очагов. Во-первых, углекислые воды располагаются в структурах, как с магматическими комплексами, так и без них. Во-вторых, самый молодой вулканизм, где есть углекислые источники, датируется неогеном. Использование отношения $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ позволяет предположить мантийный источник части углекислого газа. Мантийная природа углекислого газа для тектонически активных областей доказывается в целом ряде публикаций последних лет (Gaboï et al., 1993 Lollar et al., 1997 Kharaka et al., 1999, Evans et al., 2001).

Для Мутновского и Узон – Гейзерного геотермальных районов возможно также глубинное поступление углекислого газа. Изотопные исследования по углероду, проведенные Ю.А. Тараном (1988), показали, что в скважинах Дачного участка значения $\delta^{13}\text{C}$ близки – 6‰ . Для кальдеры Узон, согласно И.Н. Луговой и др. (1987), углекислый газ имеет $\delta^{13}\text{C}$, близкое к -3‰ . Данные значения является облегченными по отношению к морским карбонатам и утяжеленными по отношению к органическому углероду. В то же время они близки магматическому углероду. К сожалению, однозначно интерпретировать изотопные соотношения углерода трудно в силу его быстрого фракционирования. Воспользуемся соотношением $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ в газах исследуемых систем. Анализ благородных газов, в первую очередь гелия, показал, что для вулкана Мутновского доля мантийного гелия составляет в среднем от 45 до 83% (Геотермические и геохимические исследования...1986). Любопытно, что для Вилючинских терм доля мантийного гелия доходит до 95% (Геотермические и геохимические исследования..., 1986). Согласно данным И.Л.

Каменского с соавт. (1984), Ю.А. Тарана (1988), объемная доля гелия в газовой фазе в кальдере Узон и Мутновском геотермальном районе варьирует от 3×10^{-4} до $2 \times 10^{-3}\%$, при содержании углекислого газа примерно 70-90%. Нетрудно видеть, что соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ изменяется в пределах $11-5 \times 10^{-6}$, тогда отношение $\text{CO}_2/^3\text{He}$ будет изменяться в интервале $n \times 10^9 - n \times 10^{10}$. Это отношение укладывается в пределы, когда можно говорить о значительной доли мантийного углекислого газа в рассматриваемых системах.

4.4. Вторичное минералообразование и состав вод

В работе подробно рассмотрены вопросы формирования минеральных фаз из водных растворов в зависимости от тех или иных физико-химических параметров (Eh, pH, T°C).

Для каждого типа вод были рассчитаны индексы насыщения, которые показывают, по отношению к какому минералу (минералам) достигается насыщения или нет. Это является необходимым условием при изучении геохимии вод, поскольку формирование минеральных фаз во многом контролирует химический состав раствора. Рассчитанных минеральных фаз, как правило, оказывается больше, чем описано на изученных природных объектах. Это объясняется недостаточной изученностью с минералогической точки зрения, некоторых изученных объектов и неполнотой термодинамической базы данных, особенно для глинистых минералов. Тем не менее, основные минералы, полученные расчетным путем, при детальном изучении водовмещающих пород, обнаруживаются и в природе.

Остановимся подробнее на этом вопросе. На рис. 12 показано соотношение анионов в изученных водах и основные парагенезисы вторичных минералов, возникающих за счет осаждения их из водных растворов. Начнем рассмотрение с терм Камчатки. Согласно данным И.В. Словцова (2001), каждому типу вод Мутновской гидротермальной системы соответствует своя ассоциация вторичных гидротермальных минералов. Кварц-эпидот-хлоритовая зона характерна для высокотемпературных хлоридно-натриевых вод, вайрацит – пренит – кварцевая – для "паровой шапки". На периферии системы (сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные воды) обнаружена иллит-хлорит-кальцитовая зона. Наконец, в низкотемпературной области, где преобладают нагретые грунтовые воды, широко развита смектит-цеолитовая ассоциация. Как было показано dsitнабор вторичных минералов, полученных расчетным путем для скважины 1, вскрывшей хлоридно-натриевые воды, гораздо шире. Это в первую очередь, адуляр, альбит, эпидот, вайрацит и др. Вилючинско – Войновские термы, расположенные на периферии Мутновского геотермального района, характеризуются альбит-цеолитовой ассоциацией вторичных минералов. Здесь нет эпидота, вайракита, пренита, сапонита и других минералов, которые встречались в хлоридно-натриевых водах корневого потока. Для Узон–Гейзерной системы хлоридно-натриевые воды, согласно расчетным данным, формируют тот же набор вторичных минералов (адуляр эпидот -хлорит-вайрацитовую ассоциацию), что и воды подобного состава Мутновского вулкана. Следовательно, по мере удаления от коренного потока (хлоридно-натриевые воды) происходит последовательная смена ассоциаций вторичных минералов от высокотемпературных на более низкотемпературные. Фактически здесь достаточно четко разделяются область питания гидротермальной системы с Ca–Mg–Na метасоматозом и область разгрузки преимущественно с калиевым метасоматозом.

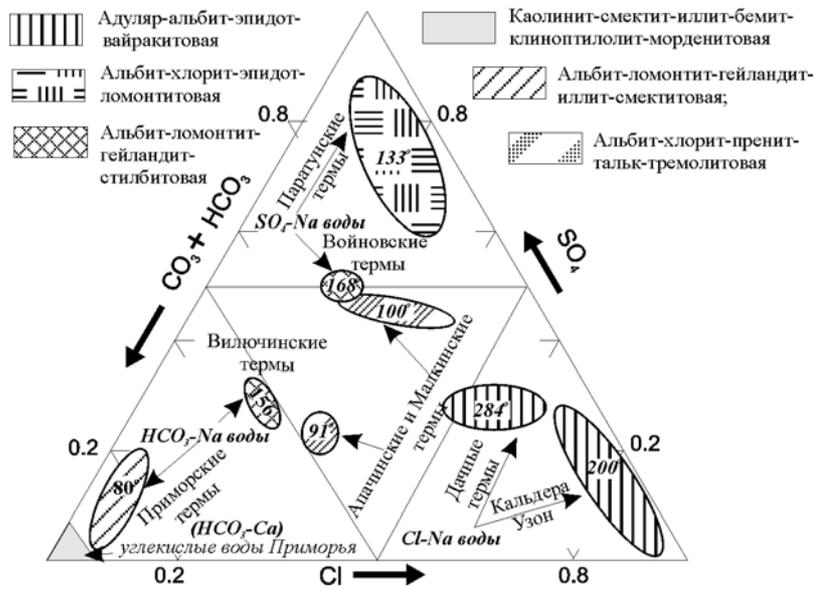


Рис. 12. Основные типы вод и парагенезисы* вторичных минералов водовмещающих пород.

Цифрами указана температура вод, рассчитанная по кварцевому геотермометру.

*Ассоциации вторичных минералов получены расчетным путем и скорректированы на основе природных наблюдений

Следовательно, в области питания, когда идет преимущественное накопление кальция в воде, его концентрация в растворе, контролируется образованием кальций – содержащих минералов, которые по мере увеличения температуры, сменяются на более высокотемпературные ассоциации кальциевых минералов (эпидот, вайрацит и др.). Возрастание температуры приводит к опережающему, по отношению к кальцию, накоплению натрия, концентрация которого контролируется образованием альбита. В наиболее высокотемпературных термах (хлоридно-натриевые воды Кальдеры Узон и Мутновского вулкана), возрастающая концентрация калия, приводит к образованию калий – содержащих минералов (адуляра).

Расчетные данные для азотных терм Паратунки, Малки-Апачи, и Приморья показывают, что воды Паратунского геотермального района в настоящий момент пересыщены по отношению к тем минералам, большинство из которых обнаружено в природе. В пределах одного геохимического типа вод Паратунского геотермального района, наблюдаются вариации терм, что приводит, при определенных условиях к появлению других вторичных минералов. Например, увеличение концентрации сульфат-иона и бария в воде Нижнепаратунского участка привело к ее пересыщению по отношению к бариту. Важно отметить, что спектр вторичных минералов, получаемых расчетным путем, достаточно широк, и говорить о возможности формирования только кальцита, ангидрита, монтмориллонита, иллита и сульфидов железа, из современных терм Паратунки, как это делают Ю.П. Трухин и В.В. Петрова(1976) неверно.

Природных наблюдений по вторичным минералам водовмещающих пород Малки-Апачинского геотермального района практически нет. Как было показано выше, минералы, полученные расчетным путем, позволяют заключить, что набор вторичных минералов соответствует альбит-хлорит – пренит – тремолитовой ассоциации. Среди цеолитовых минералов устойчивы только низкотемпературные разновидности: гейландит, морденит, анальцит. Характерно, появление высокомагниевого вторичного минерала (талька, тремолита), что, возможно, связано с развитием в нижнемеловых отложениях ирунейской свиты сланцев с повышенным содержанием магния, с одной стороны и значительной щелочностью вод ($pH > 9.3$), с другой. Важно подчеркнуть, что для этой группы вод, которая характеризуется отличным от других терм составом, формируется иная ассоциация минералов.

Переходя к водам Сихотэ-Алиня, отметим, что низкий региональный термоградиент, малая глубина циркуляции вод приводят к образованию, прежде всего, глинистых минералов (смектита и иллита) и низкотемпературных цеолитов (клиноптилолита и морденита). Масштабы процесса крайне ограничены и носят пятнистый характер. Наиболее значимые изменения пород приурочены к трещинам и зонам дробления пород. Ранее было показано, что формирование цеолитов ограничено зернами плагиоклаза, а глинистых минералов – стекловатым матриксом породы. Если субстратом выступают гранитные породы и скарны, то возможно образование альбита и доломита (Шмаковское месторождение, ист. Медвежий).

Таким образом, разнообразие химического состава изученных терм находит свое отражение и в различных минеральных фазах из растворов.

Глава. 5. ПОДВОДНЫЕ МОРСКИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

В работе дан краткий обзор существующих представлений о гидротермальных системах, формирующихся в морях и океанах. Показано, что основу гидротермальных систем составляет океаническая вода, которая изменяет свой состав, взаимодействуя с породами океанического дна. Масштабы этого взаимодействия огромны. Согласно данным А.П. Лисицына (1981) вся океаническая вода прокачивается через гидротермальные циркулирующие системы за 3-8 млн. лет. Наиболее активно взаимодействие происходит в срединно-океанических рифтах. В то же время, миграция океанической воды в кору может происходить в разных масштабах повсеместно. В этом плане представляют интерес глубоководные желоба, в которых происходит взаимодействие океанической плиты и мантии. Мощный осадочный чехол, вероятно, "экранирует" широкое проявление современной гидротермальной деятельности, поэтому восстановление условий формирования этих систем возможно через изучение минеральных продуктов этой деятельности. Фактически необходимо решать обратную задачу: по известному составу вторичных минералов (пород современной океанической коры и офиолитов, сохранивших черты океанического гидротермального метаморфизма) определить состав раствора. Решению этой задачи способствуют знание изотопов кислорода и водорода вторичных минералов и компьютерное моделирование.

5.1. Гидротермальные изменения базальтового слоя океанической коры. Природные наблюдения и компьютерное моделирование

Прежде всего здесь важен ответ на вопрос об условиях преобразования базальтов

Он был получен при систематизации данных об измененных базальтах в океане на основе представлений о гидротермальных конвективных ячейках в срединно-океанических хребтах (Lister, 1972; Wolery & Sleep, 1976; Лисицын, 1981, Курносов, 1986; и др.). Основным вторичным минералом, отражающим эти условия, является смектит. Была выделена смектитовая фация преобразования базальтов в океанической коре (Курносов, 1986), которая на глубине 600—1000 м сменяется зеленосланцевой фацией через переходную зону мощностью в первые сотни метров. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований по глубокой скв. 504В, пробуренной в Тихом океане. Данные диссертанта (1,12,14) по изменению пород в глубоководных желобах Западной Пацифики (Идзу-Бонинский, Волкано, Муссау, Западно-Меланезийский и Тонга) свидетельствуют о том, что базальтовые породы претерпели гидротермальные изменения в условиях смектитовой фации, а более глубокие горизонты пород, включая силлы, изменены на уровне фации зеленых сланцев. Полученные результаты по изменениям базальтов в современных структурах океанического дна хорошо согласуются с таковыми эффузивного разреза офиолитов -древних аналогов коры океана, которые не затронуты аккреционным метаморфизмом. Это прежде всего офиолиты Кипра (13) и Куюльского офиолитового террейна (15).

Проведенные диссертантом исследования изотопного состава кислорода в основных типах пород и вторичных минералах позволяют заключить следующее. Если принять соотношение $\delta^{18}\text{O}$ для неизменной породы равным 6‰, то наиболее измененными являются долериты и спилиты, поскольку формирование вторичных низкотемпературных фаз приводит к утяжелению в них кислорода. Вторичный смектит в базальтах желоба Муссау имеет величину $\delta^{18}\text{O} = 10\text{‰}$. Температура образования смектита для изученных образцов желобов Муссау и Идзу-Бонинского колеблется от 50 до 100°C. Было высказано предположение, что основу гидротермального флюида составляла трансформированная морская вода (1). Для восстановления состава растворов, взаимодействовавших с породами океанического дна, было проведено компьютерное моделирование процесса в системе вода-базальт. Следует отметить, что моделированию морских гидротермальных систем, посвящено значительное количество работ (Гричук, 1980, 1983, 1988, 1997, 2000; Reed, 1983; Bowers, & Von Daam, 1985; и др.). В предлагаемой ниже модели наряду с изменением температуры, давления в процессе взаимодействия морской воды и базальтов изменялось отношение вода – порода по мере погружения раствора на глубину. Предлагаемая модель больше соответствует зоне питания (нисходящей ветви) гидротермальной системы.

5.1.1. Моделирование процессов взаимодействия морская вода-базальт

Моделирование проводилось по принципу проточных резервуаров с использованием программы СЕЛЕКТОР-С (Karpov et al., 1997). На первом этапе была получена модельная морская вода в соответствии с процедурой, предложенной Д. Куликом (1993). Далее она последовательно проходила несколько проточных резервуаров, в каждом из которых температура и давление увеличивались. В предпоследний резервуар были добавлены газы, состав которых предположительно отвечал таковому газам, отделяющимся от магмы. В последнем резервуаре происходил резкий сброс температуры и давления (до 25°C и 1 бар). Расчеты по этой цепочке проводились с целью выяснения, каким образом меняется состав морской воды без ее контакта с окружающими породами.

Вторая группа расчетов проводилась последовательно в разных резервуарах при взаимодействии морской воды с базальтами при различных соотношения вода – порода с добавлением газов и без них. Температурные условия и давления задавались исходя из экспериментальных данных, полученных при бурении, и расчетных (Вон Дамм, 1995).

Минеральные ассоциации. Согласно расчетам, смектит был основным минералом и оставался стабильным до 325°C, и его количество зависело от соотношения вода-порода. Гипс появлялся при температуре 125°C и исчезал при 325°C. Резкое охлаждение системы (до 25°C) приводило к образованию значительного количества гипса. Амфибол (тремолит-актинолит) образовывался при 125°C и оставался стабильным до 325°C, исчезал при охлаждении системы. Количество амфибола не зависело от соотношения вода – порода. Кальцит и доломит образовывались только при добавлении газовой фазы. Магнетит и ильменит появлялись в небольшом количестве, но исчезали при охлаждении раствора. Пентландит появляется при 325°C и остается после охлаждения флюида. Осаждение пирита возможно после охлаждения флюида. Полученные результаты свидетельствуют о стабильности смектита до 325°C, что соответствует и лабораторным экспериментам, проводимым в автоклаве в системе морская вода – базальт при гидротермальных условиях (Холодкевич, 1985). В местах выхода подводных гидротерм на ВТП был обнаружен смектит, формирующийся при температуре выше 300°C. Нужно учитывать, что смектит характеризует довольно большую группу разбухающих минералов разного состава и разной степени структурного порядка. Нами показано, что формирование триоктаэдрических смектитов происходит при более высокой температуре, тогда как диоктаэдрические смектиты, преимущественно железистого состава развиваются в виде псевдоморфоз по стекловатой массе и образуются при более низких температурах, даже при гальмиролизе. По мере совершенствования номенклатуры смектитов и термодинамической базы данных для них будет возможным различать смектиты, возникающие при взаимодействии вода – порода.

Состав растворов. При нагревании до 350°C при давлении от 1 бар до 350. Концентрации ионов и рН заметно изменяются. рН медленно падает при нарастании температуры и давления. Добавление небольшого количества газа (CO₂, HCl, H₂S) к раствору при 350°C понижает рН до 5.2, но после охлаждения раствора рН падает до 2.7. Хлор-ион мало меняется (незначительно уменьшается), а после охлаждения возвращается к начальной концентрации (535 mmol). Уменьшение сульфат-иона, при увеличении Р- Т параметров связано с осаждением гипса. Концентрации магния, натрия, калия и кальция незначительно уменьшаются с увеличением температуры.

При взаимодействии морской воды с базальтами поведение элементов зависит от соотношения вода – порода, температуры и количества газа, добавленного в систему. Так, рН медленно растет до температуры 350°C при соотношении вода – порода равном 33 (рН=9.4), и убывает до 5.4 при соотношении 3.3. При добавлении газа в систему при соотношении вода – порода равном 33 рН также снижается до 5.4. При охлаждении системы до 25°C рН падает до 2.8 (соотношение вода – порода 100) и 4.8 (соотношение вода – порода 10). Содержание хлор-иона мало меняется; естественно, его концентрация увеличивается при добавлении HCl. При охлаждении раствора концентрация хлора снижается до 102 mmol (соотношение вода – порода 100) и возрастает до 770 mmol при соотношении вода -порода, равном 10. Содержание сульфат-иона увеличивается с возрастанием температуры, затем при охлаждении падает до 0.7 mmol (соотношение вода порода 100) и резко возрастает до 27 mmol (при соотношении вода – порода, равном 10). Содержание натрия мало меняется при заданных физико-химических параметрах, когда значительное отношение вода – порода. Его концентрация увеличивается с увеличением температуры при низком отношении вода – порода, что согласуется с лабораторными экспериментами. Наблюдается хорошая положительная корреляция между натрием и хлором. Содержание калия слабо меняется. Его содержание увеличивается в растворе, после добавления газа в систему при низком отношении вода – порода. Концентрация

кальция в растворе резко возрастает по отношению к исходной морской воде, и уровень содержания зависит от температуры, соотношения вода – порода и осадения кальций – содержащих минералов. Магний увеличивается в растворе с возрастанием температуры, и его содержание падает при 300°C и давлении 200 бар, так как при этой температуре осаждаются доломит.

Таким образом, моделирование процессов взаимодействия морская вода – базальт при повышенных P-T параметрах показало, что происходит перераспределение химических элементов в зависимости от температуры, давления и соотношения вода – порода. В предлагаемых ранее моделях формирования гидротермальных морских систем, основанные на лабораторных экспериментах (Bishoff & Dickson, 1975; Seyfried, 1987; и др.), полагалось, что pH морской воды на начальном этапе взаимодействия с базальтами резко падает в результате осадения гипотетического Mg-OH-Si минерала, который в природе не обнаружен. Согласно нашим расчетам (27), значительное понижение pH наступает только при добавлении в раствор газа (CO₂, H₂S, HCl), который в природных условиях, возможно, поступает из глубинных источников. Дальнейшее понижение pH возможно при резком охлаждении раствора. Предложенная расчетная модель больше соответствует нисходящему потоку гидротермальной системы (зоне питания). Этим мы можем объяснить широкое развитие смектита в измененных базальтах на периферии многих гидротермальных проявлений Мирового океана, тогда как минералы фации зеленых сланцев локализованы только в местах выхода гидротермальных систем или на значительной глубине. Воды восходящей ветви потока после расслоения флюида вблизи магматического очага, по составу значительно отличаются от нисходящей ветви (Bishoff et al., 1985; Von Daam, 1995), но моделирование этих процессов пока не представляется возможным.

5.2. Изменения пород 3-го слоя океанической коры

Изложенная выше схема ограничивает объем конвективных ячеек базальтовой покрывкой. В то же время разрез океанической коры включает в себя, кроме пиллоу-базальтов, комплекс параллельных даек, массивное габбро, кумулятивный комплекс, в тесной ассоциации находятся серпентиниты. Роль этой части океанической коры до последнего времени оставалась неясной.

В глубоководных желобах Западной Пацифики (Идзу-Бонинский, Волкано, Тонга, Муссау, Западно-Меланезийский) по нашим данным (14) изменения габброидов проходило в условиях эпидот-амфиболитовой фации. Среди вторичных минералов преобладают альбит, хлорит, эпидот, роговая обманка, актинолит, пренит, но наибольшее преобразование испытали ультрамафиты, в которых серпентинизация достигала 100%. В работе показано, что среди серпентиновых минералов по соотношению изотопов кислорода выделяются две разновидности >6 и <6‰. Это свидетельствует, что серпентинизация проходила в несколько этапов, и чаще всего одна генерация серпентинов

замещается полностью или частично более поздней, при этом возможно участие кроме морской воды флюидов другого состава. Для решения этого вопроса воспользуемся данными по изотопным отношениям кислорода и водорода в изученных нами серпентиновых минералах. В табл. 3 приведены данные по соотношению изотопов кислорода и водорода в серпентиновых минералах и магнетите.

Таблица 3

Соотношение $\delta^{18}\text{O}$ и δD в серпентиновых минералах и $\delta^{18}\text{O}$ в магнетите

Место отбора	№ обр.	минерал	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	δD , ‰
желоб Тонга	16-48/17/ внешн.	магнетит	-2.6	
желоб Тонга	16-48/17/ внутр	магнетит	-2.0	
желоб Тонга	16-48/17/ внешн.	серпентин	4.4	-53.2
желоб Тонга	16-48/17/ внутр	серпентин	3.7	-51.5
Идзу-Бонинский желоб	B7-103/1	серпентин	8.8	-78.7
Идзу-Бонинский желоб	H4-84/10	серпентин	8.9	-61.5

Для определения температурных условий образования серпентиновых минералов в равновесной паре серпентин-магнетит воспользуемся формулой, предложенной Д. Виннером и Х. Телором (Winner, Taylor, 1971): $\Delta_{\text{серпентин-магнетит}} = 1.69 (10^6/T^2) + 1.68$, где $\Delta_{\text{серпентин-магнетит}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{серпентин}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{магнетит}}$

Подставляя табличные значения получаем $\Delta_{\text{серпентин-магнетит}} = 7.0$ и 5.7 . Решая вышеприведенное уравнение, получаем две температуры: 290°C для серпентина и магнетита внешней оболочки образца серпентинита и 339°C для внутренней части того же образца. Для определения источника воды обратимся к данным Сакаи с соавторами. (Sakai et al. 1990). Использование результатов по изотопии кислорода и водорода в серпентиновых минералах позволило выявить области, где серпентинизация проходила только при участии морской воды и воды другого типа, более глубинного происхождения. Как полагают М. Кусакабе и др. (Kusakabe et al., 1993), такой водой может быть вода, возникающая при дегидратации субдуцируемой океанической плиты. На рис. 13 приведены наши результаты и данные (Sakai et al., 1990). Полученные результаты позволяют заключить, что серпентинизация проходила в два этапа, при участии воды различного генезиса. В процессе подъема диапира в серпентинизации участвовала вода, возникающая за счет дегидратации погружающейся плиты (облегченная вода) при температуре 339°C в дальнейшем, в поверхностных условиях в процессе серпентинизации также принимала участие морская вода (с долей глубинной воды), при температуре около 290°C .

Преобразования ультрамафитов не ограничиваются только серпентинизацией. При низких температурах взаимодействие ультраосновных пород и морской воды приводит к формированию арагонита и сепиолита, которые характеризуются утяжеленным составом изотопа кислорода. Механизм формирования подобных минералов подробно описан и в работах диссертанта (12, 14).

Таким образом, использование данных по вторичным минералам (минералогия и стабильные изотопы) пород океанической коры в районе желобов Западной Пацифики с привлечением компьютерного моделирования позволило установить, что в

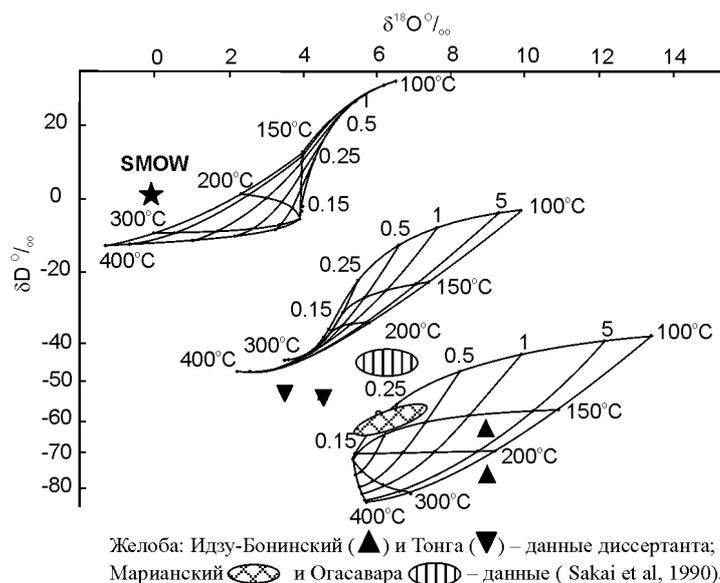


Рис. 13. Соотношения изотопов кислорода и водорода в серпентиновых минералах, сформированных в океанических условиях на диаграмме (Sakai et al., 1978)

преобразовании пород второго слоя океанической коры существенную роль играла разогретая морская вода. Основным минералом, образующимся в этих условиях, является смектит. Температура его формирования, по изотопным данным, была близка 100°C. Преобразование ультрамафитов проходило как при участии воды глубинного происхождения (за счет дегидратации субдуцируемой плиты) при температуре около 339°C и 290°C, так и при участии морской воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования состава и условий формирования гидротерм, локализованных в различных геодинамических обстановках зоны перехода от Азиатского материка к Тихому океану позволяют сделать следующие выводы:

1. Формирование гидротерм происходит под действием трех составляющих. Источником водного питания для континентальных систем является в основном вода метеорного происхождения. В образовании субмаринных гидротерм принимают участия трансформированная морская вода и глубинная, возникающая за счет дегидратации субдуцируемой плиты. Солевой состав формируется в результате химических реакций в системе вода – порода, при этом воды оказываются неравновесными к первичным алюмосиликатам и равновесными к разнообразным минеральным фазам, образующимся из раствора. Состав вторичных минералов тесно связан с составом воды, который определяется многими факторами, в том числе: рН, Eh, температурой и др. Газовая компонента оказывает существенное влияние на состав вод и имеет различное происхождение в зависимости от конкретных геодинамических обстановок.

2. Каждый геохимический тип вод имеет свои особенности состава и условия формирования, отражающие геолого-гидрогеологическую специфику территории (состав пород, их проницаемость, скорость водообмена и т.д.). Углекислые воды Сихотэ-Алиня являются представителями гидрокарбонатно-кальциевых вод, которые формируются в складчатых областях в зоне активного водообмена. Азотные щелочные термы образуются в областях глубокой тектонической раздробленности пород, под влиянием регионального теплового потока. Термы, связанные с областями современного вулканизма (Мутновский и Узон-Гейзерный районы) характеризуются большим разнообразием состава, отражающим сложные процессы взаимодействия глубинных газов с инфильтрационными водами.

3. Углекислые воды Сихотэ-Алиня являются водами низкой минерализации и находятся на стадии первичного накопления всех химических элементов, среди которых преобладает кальций. В ряду метеорная вода – пресная (подземная) – минеральная происходит последовательное увеличение кальция и гидрокарбонат-иона. Только источники с повышенной минерализацией (> 1 г/л) пересыщены по отношению к кальций-содержащим минералам и в них преобладает накопление натрия. Углекислый газ, поступающий из глубины, поддерживает высокое парциальное давление воды и ее кислую реакцию, что способствует более активному выщелачиванию элементов из вмещающих пород. Существующие региональные вариации химического состава углекислых вод по макро- и микрокомпонентам обусловлены составом и временем взаимодействия их водовмещающих породами.

4. Для азотных щелочных терм Сихотэ-Алиня и Камчатки минерализация вод определяется временем взаимодействия их с породами и температурой теплоносителя. Низкоминерализованные термы в регионах с высокой скоростью водообмена (Приморье), характеризуются гидрокарбонатно-натриевым составом и соответствующим профилем распределения РЗЭ. Увеличение температуры вод приводит к возрастанию натрия, кремния, сульфат – иона и других элементов. Метеорные воды, преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na}$ состава (в Приморье) и $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ (на Камчатке), трансформируются вначале в $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ грунтовые воды и далее при взаимодействии с водовмещающими породами образуют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ термы (Приморье) и $\text{SO}_4\text{-Cl-HCO}_3\text{-Na}$ воды на Камчатке. В основе газовой составляющей лежит атмосферный азот. Несмотря на общий геохимический тип вод, существуют заметные вариации в составе микроэлементов, отражающие кислотно-щелочные и температурные условия, а также состав водовмещающих пород.

5. Формирование терм, связанных с областями современного вулканизма происходит как за счет переработки вмещающих пород, так и вследствие глубинного привноса вещества (в первую очередь CO_2 , H_2S , HCl и др.) в инфильтрационные воды. Воды корневого потока имеют преимущественно хлоридно-натриевый состав. Они трансформируются в разные геохимические типы вод в зависимости от температуры, давлений, степени смешения с водами близповерхностного формирования. Для этих систем достаточно четко различаются составы вод областей питания и разгрузки. В областях разгрузки корневого водного потока калиевый метасоматоз является определяющим, а на периферии систем в областях питания характерна более низкотемпературная альбит-цеолитовая ассоциация. Отношения изотопов стронция в водах и окружающих породах свидетельствует о том, что основным поставщиком стронция в термальные воды являются вмещающие породы, с которыми воды находятся в изотопном (по стронцию) равновесии.

6. Геологическими данными и результатами компьютерного моделирования установлено, что состав морских терм, участвующих в гидротермальном преобразовании пород 2-го слоя океанической коры, определяется взаимодействием морской воды с базальтами при различных P-T параметрах и соотношении вода-порода. В результате этого взаимодействия формируются минеральные ассоциации близкие по составу наблюдаемые в базальтах. В тоже время, в серпентинизации 3-го слоя океанической коры желобов Западной Пацифики, наряду с морской водой принимают участие глубинные воды, возникновение которых, вероятно, связано с дегидратацией субдуцируемой плиты.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Чудаев О.В. Источники рудного вещества в океане. // Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М., Наука. 1995. С. 326-336.
2. Авченко О.В., Челноков А.Н., Чудаев О.В. Физико-химическая модель системы вода-атмосфера-уголь. //Геохимия, 1999. № 6. С. 637-645.
3. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Эдмундс М. Шанд П. Минеральные воды Приморья (химический аспект). 1999. Владивосток. Дальнаука. 160с.
4. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Челноков А.Н. Химический состав минеральных вод Приморья // Геодинамика и металлогения. Владивосток: Дальнаука. 1999. С.179-189.
5. Чудаев О.В. Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс М. Шанд П. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток. Дальнаука. 2000.157с.
6. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Sugimori K., Nagao K. Takano V., Matsuo, Kuno A., Kusakabe M. Новые данные по газовому и химическому составу углекислых минеральных вод Приморья. //Труды Международного симпозиума "Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия". Томск 2000. С. 280-284.
7. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Геохимические особенности и условия формирования Паратунской гидротермальной системы (Камчатка). Труды Международного симпозиума "Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия". Томск 2000. С. 275-279.
8. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н. Микроэлементы и элементы редкоземельной группы в минеральных водах Приморья. // Геология и горное дело в Приморье прошлом, настоящем и будущем. Владивосток: Дальнаука. 2000. С.93-96.
9. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Углекислые воды Сихотэ-Алиня. Состав и происхождение. // Бальнеоресурсы Дальнего Востока, Владивосток. 2001. с. 44-54.
10. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Качество природных вод Дальнего Востока. Вестник ДВО РАН..№2. 2001.С. 28-36.
11. Михайлик Е.В., Чудаев О.В., Баринов Н.Н., Обжиров А.И. Гидротермальные проявления железо-марганцевой минерализации в хр. Тонга. Тихоокеанская геология. 1985. № 2. С. 98-100.
12. Chudaev O.V., Tararin I.A. Hydrothermal metamorphism in deep-sea trenches of the Western Pacific. Water Rock Interaction. Proceedings of the 6th international symposium on WRI-6. Ed. D. Miles. Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1989. p. 159-163.
13. Chudaev O.V., Kurnosov V.B., Petrachenko E.D., Kholodkevich I.V., Robinson P.T. Secondary minerals in the CCSP drill holes CY-1 and CY-1A. Geological Survey of Canada. Paper 90-20. 1991. p. 61-80.
14. Govorov I.N., Tararin I.A., Chudaev O.V. Ophiolites complexes of deep-sea trenches of the Western Pacific/ Ofioliti, 1989, # 14 , p. 119-133.

15. Chudaev O.V. & Kurnosov V.B. Oceanic metamorphism in the Kuyul ophiolitic terrane of north Kamchatka. Water Rock Interaction. Proceedings of the 7th international symposium on WRI-7. Ed. Y. Kharaka & Ann Maest . Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1992. p. 1639-1642.
16. Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Suspended and dissolved river inputs to the NW Pacific. Water Rock Interaction. Proceedings of the 7th international symposium on WRI-7. Ed. Y. Kharaka & Ann Maest . Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1992. p. 549-552.
17. Chudaev O.V., Kurnosov V.B., Kawahata H., Khanchuk A.I., Petrachenko E.D., Ratkin V.V. Hydrothermal metamorphism and related sulfide mineralization of the extrusive-dike complex in the Kuyul ophiolitic terrane, North Kamchatka. Resource Geology, special issue. 1993. # 17, p. 12-137.
18. Chudaeva V.A., Lutsenko T., Chudaev O.V., Chelnokov A.N., Edmunds M., Shand P. Thermal waters of the Primorye region, Eastern Russia. Water Rock Interaction. Proceedings of the 8th international symposium on WRI-8. Ed. Y. Kharaka & O.Chudaev. Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1995. p. 375- 378.
19. Shand P., Edmunds M., Chudaeva V., Chudaev O., Lutsenko T., Chelnokov A.N. High PCO_2 cold springs of the Primorye region, Eastern Russia. Water Rock Interaction. Proceedings of the 8th international symposium on WRI-8. Ed. Y. Kharaka & O.Chudaev . Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1995. p. 393- 396.
20. Chudaeva V.A., Lutsenko T.N., Chudaev O.V., Chelnokov A.N. The groundwater chemical composition of the Gornovodnoe area // Материалы 3 Международного научн. Симп. "Закономерности строения и эволюция геосфер". (Ч.2). Владивосток, 1996. С. 107-110.
21. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Edmunds M., Shand P. Geochemistry and origin of the two groups of mineral waters in the south Kamchatka, Russia. Proceedings of 33rd conference of SITH in Hakone, Kanazawa, Japan. SITH publishing. 1997. 30-33p.
22. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Edmunds M., Shand P., Chelnokov A.N. The mineral waters of the Far East Russia. Goldschidt Conference Abstracts. V.1., Cambridge publication. 1997. P. 109.
23. Chudaeva V.A., Chudaev O.V., Edmunds M., Shand P. Chemical composition of two groups thermal waters of Primorye, Russia. Proceedings of 33rd conference of SITH in Hakone, Kanazawa, Japan. SITH publishing. 1997. p.251-254
24. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Shand P., Edmunds M. New data on the chemical composition of waters in the Paratunka hydrothermal system, Kamchatka // Water Rock Interaction. Proceedings of the 9th international symposium on WRI-9. Ed. G. Arehart and J. Hulson. Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1998. p. 621-624.
25. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Shand P., Edmunds M. Geochemistry of waters of the Paratunka geothermal area, Kamchatka. Geochemistry of the Earth Surface. Armannsson (ed). Balkema / Rotterdam / Brookfield. 1999. p. 487-490
26. Chudaeva V.A., Chudaev O.V., Karpov G.A., Edmunds W.M., Shand P. Features of chemical composition of Kamchatka rivers // Geochemistry of the Earth's Surface. The fifth International Symposium (GES-5), Reykjavik. 1999. P.165-168.
27. Chudaev O.V., Kurnosov V.B. Avchenko O.V. and Chepkaya N. A. Seawater-basalt interaction: field observation and modeling result// Water Rock Interaction 2001, Proceedings of the 10th international symposium on WRI-10, Cidu (ed.), Swets & Zeitlinger, Lisse, 2001, p.153-156.
28. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Sugimori K., Tokano B., Matsuo M., Kuno A., Kusakabe M. New geochemical data of the high PCO_2 waters of Primorye (Far East Russia) Water Rock Interaction 2001, Proceedings of the 10th international symposium on WRI-10, Cidu (ed.), Swets & Zeitlinger, Lisse, 2001, 153-157.

29. Chudaeva V., Chudaev O., Sugimori., Tokano B., Matsuo M., Kuno A., Emunds M., Shand P., Ispording W. Distribution of the trace elements in the surface waters of Primorye, Russia. Water Rock Interaction 2001, Proceedings of the 10th international symposium on WRI-10, Cidu (ed.), Swets & Zeitlinger, Lisse, 2001, 969-972.

A handwritten signature in cursive script, likely reading 'Ozola', is positioned below the text.