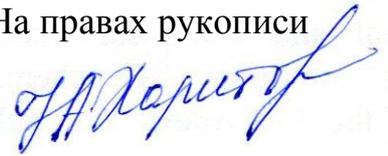


На правах рукописи



ХАРИТОНОВА Наталья Александровна

**УГЛЕКИСЛЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ СЕВЕРО-ВОСТОКА АЗИИ:
ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ**

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

ТОМСК–2013

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Подземные минеральные воды являются сложными многофазными системами, содержащими в растворенном виде различное количество химических, органических веществ и газов. Они обладают уникальным составом и целебными свойствами, что находит применение в лечении различных заболеваний. На территории северо-восточной Азии распространены минеральные воды различного типа, что позволяет оценивать этот регион как перспективный для организации санаторно-курортного лечения, не уступающий многим известным гидроминеральным районам Центральной Европы, Кавказа и Забайкалья. Холодные углекислые минеральные воды являются преобладающим геохимическим типом минеральных вод для северо-восточной Азии, однако, распространение, состав и полезные свойства этих вод изучены пока недостаточно для их полноценного практического освоения. До сих пор проблема генезиса и геохимической изменчивости этих вод остается наиболее сложной и дискуссионной. Не определены этапы взаимодействия в системе вода-порода-газ в зависимости от конкретных геолого-гидрогеологических обстановок месторождений углекислых вод. Дискуссионным остается вопрос об источнике углекислого газа, который является определяющим компонентом в данном типе вод. Кроме того, практически не исследована возможность использования редкоземельных элементов для выявления областей питания вод. Решение этих актуальных вопросов возможно только при комплексном исследовании геологических, гидрогеологических и гидрогеохимических условий формирования углекислых минеральных вод с применением новейших методов изотопной геохимии и геохимии редкоземельных элементов.

Цель работы: определение генезиса солевой, водной и газовой фаз основных типов углекислых минеральных вод региона, а также оценка степени и возможности применения редкоземельных элементов для типизации вод и в качестве маркеров области их питания.

Объектом научного исследования являются холодные углекислые минеральные воды северо-востока Азии, в первую очередь месторождения Приморской провинции, а также частично Камчатки, Забайкалья и северо-западного Китая; **предметом исследования** являются процессы и механизмы формирования этих вод.

Задачи работы:

1. Определение роли геолого-гидрогеологических факторов в локализации углекислых минеральных вод.
2. Выявление химического состава углекислых вод, газов и водовмещающих пород и определение физико-химических факторов, контролирующих состав вод.
3. Установление взаимосвязей в системе вода-порода-газ при формировании химического состава углекислых минеральных вод на конкретных месторождениях.
4. Определение возможности применения редкоземельных элементов для геохимической типизации вод и выявления областей их питания.

Фактический материал и вклад автора. Представленная работа носит комплексный характер. В основу работы положены результаты системного опробования минеральных источников северо-востока Азии, проведенного автором в период с 1997 по 2011 гг. При тесном сотрудничестве с ФГУГП «Приморская гидрогеологическая экспедиция» автор участвовал в проведении поисково-разведочных работ на наиболее известных месторождениях углекислых вод Приморской провинции (Шмаковском, Горноводном, Фадеевском, Ласточке) и имел возможность изучить не только водную и газовую фазу месторождений, но и образцы водовмещающих пород. Всего, за период исследования, автором было отобрано более 5000 проб воды, около 50 проб газовой фазы и более 300 образцов каменного материала. Проанализированы и учтены данные по теме исследования, содержащиеся в основных опубликованных и фондовых литературных источниках. Столь обширный фактический материал позволил впервые, с применением новейшего аналитического оборудования, изучить особенности структуры месторождений, исследовать химический состав водной и газовой фаз, определить минеральный и химический состав пород, взаимодействующих с водой, и провести моделирование взаимодействия вода–порода–газ для конкретных месторождений.

Научная новизна: 1) впервые для углекислых минеральных вод северо-востока Азии идентифицированы многие микрокомпоненты, включая редкоземельные элементы, оценены их содержания; 2) по изотопным данным установлен генезис водной и газовой фаз; 3) определен характер равновесия минеральных вод с первичными и вторичными породообразующими минералами; 4) предложена новая концепция формирования холодных углекислых вод и разработана постадийная модель их формирования; 5) определена возможность и степень применения редкоземельных элементов как маркеров при выявлении областей питания вод.

Полученные новые уникальные данные по геологии, гидрогеологии, гидрогеохимии для наиболее крупных и известных месторождений углекислых минеральных вод позволили выявить основные факторы, контролирующие характер геохимической среды, направленность выветривания горных пород, а также условия формирования и эволюции химического состава вод во времени.

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на использовании современного высокоточного оборудования в сертифицированных лабораториях, включая зарубежные, для анализа состава водной и газовой фаз, а также водовмещающих пород месторождений углекислых минеральных вод; хорошей воспроизводимости химического и изотопного анализов и значительном объеме полученных статистических данных, а также на качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в данных областях исследований.

Практическая значимость. Выявленные основные закономерности формирования минеральных вод, могут быть использованы при поисках новых месторождений минеральных вод определенного состава, а также способствовать прогнозу изменения состава вод на месторождении и разработке рекомендаций по рациональной эксплуатации разрабатываемых месторождений.

Апробация работы. Основные положения, (и) отдельные разделы и подразделы выполненной работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и симпозиумах, в том числе на 19, 20, 21 и 22 ежегодных Международных Гольдшмитовских конференциях, на 11, 12 и 13 Международных симпозиумах по взаимодействию воды с горными породами (Water-Rock Interaction), на 33^М Геологическом конгрессе, на Всероссийском совещании по подземным водам Востока России, на ряде симпозиумов по геохимии изотопов, на Всероссийском совещании по эволюции взаимодействия в системе вода-порода (Томск, 2012 г).

Публикации. Основные результаты проведенной работы изложены в 1 монографии и 37 статьях, в том числе 13 статей опубликованы в центральных изданиях, включенных в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Настоящая докторская диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературных источников, состоящего из 315 наименований. Работа изложена на 324 страницах, включая 103 рисунка, 41 таблицу.

В *первой главе* «Состояние изученности проблемы. Методика исследований» приведен обзор современных представлений о генезисе углекислых вод. Дано детальное описание современных методов и методик, применяемых в работе.

Во *второй главе* «Гидрогеологическое строение северо-востока Азии» рассмотрены современные представления о геологическом и гидрогеологическом строении региона, даны детальное описание основных геолого-структурных элементов северо-востока Азии. Проанализированы морфология, климатические и гидрогеологические особенности трех провинций углекислых минеральных вод региона, а именно: Приморской, Забайкальской и Камчатской.

В *третьей главе* «Геолого-гидрогеологическое строение и гидрогеохимия углекислых минеральных вод» дана детальная геолого-гидрогеологическая и гидрохимическая характеристика девяти крупнейших месторождений северо-востока Азии. На основании полученных данных выявлены основные геологические закономерности локализации углекислых минеральных вод региона.

В *четвертой главе* «Редкоземельные элементы. Особенности накопления и фракционирования» приведены новейшие данные по содержанию и распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностных, подземных водах и водовмещающих породах. Представлены расчеты неорганических форм миграции РЗЭ. Обоснована возможность использования РЗЭ в качестве маркеров источника питания вод.

В *пятой главе* «Газовый состав подземных вод и его связь с тектоно-магматической активностью» приведены данные по химическому и изотопному составу свободных газов изученных месторождений углекислых минеральных вод. Показано, что основным компонентом газов всех исследованных проявлений является CO₂, второстепенными – кислород, азот, аргон и гелий. Доказано, что кислород, азот и аргон имеют атмосферный генезис, в то время как углекислый газ и гелий имеют глубинное происхождение. Сопоставление полученных данных с

данными по соседним регионам (северо-востоку Китая и юго-западу Японии) позволило выявить общие закономерности формирования газов в тектонически активных районах Азии.

В *шестой главе* «Физико-химическое моделирование гидрогеохимических процессов» проведено детальное моделирование взаимодействия вода-порода-газ на основе трех программных комплексов: Aquachem 5.1. с встраиваемыми программами для расчета термодинамических параметров: PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2000), Waterq4f (Ball & Nardstrom, 2000) и Minteq (Allison et al., 1991); Netpath 2.0 (Plimmer et.al.,1994); Selector – Windows (Чудненко и Карпов, 2003). Рассчитаны формы миграции химических элементов в холодных углекислых минеральных водах, выявлена стадийность формирования подземных вод в системе вода – водовмещающая порода – CO₂ газ и представлена концептуальная модель формирования углекислых минеральных вод.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному консультанту доктору геолого-минералогических наук, профессору О.В.Чудаеву за высокие требования, ценные советы, оказанную помощь и содействие в выполнении работы, к.г.-м.н. И.А.Александрову за содействие при расчетах форм миграции РЗЭ, к.г.-м.н. И.В.Брагину, к.г.-м.н. Е.А.Вах, С.В.Михайловой за помощь в оформлении рукописи. Автор также благодарен Н.В.Зарубиной и к.г.-м.н. Г.А.Бахаревой за высокое качество проведенных химических исследований водной фазы, а также к.г.-м.н. А.В.Игнатьеву, к.г.-м.н. Т.А.Веливецкой и к.т.н. В.А.Горячеву за прекрасно выполненные изотопные анализы.

Автор искренне признателен академику А.И.Ханчуку, чл.-корр. РАН А.П.Сорокину, чл.-корр. РАН В.Г.Сахно, докторам наук В.В.Кулакову, А.Т.Сорокиной, С.Л.Шварцеву, С.В.Высоцкому, кандидатам наук А.Н.Челнокову, Г.А.Челнокову и А.А.Карабцову за ценные консультации и поддержку в процессе работы над диссертацией.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

Первое защищаемое положение. Холодные углекислые воды месторождений минеральных вод северо-востока Азии формируются в зоне активного водообмена и представляют собой сложную систему, компоненты которой имеют различный генезис. Выходы холодных углекислых вод всегда связаны с территориями, где проявляется современная тектоническая активность. Необходимым условием формирования этого типа вод является наличие активных глубинных разломов, выводящих углекислый газ в подземные воды. Как правило, очаги разгрузки вод локализуются либо в зонах высокой сейсмической активности, либо приурочены к узлам пересечения разрывных нарушений. По условиям локализации выделено два основных типа вод: *трещинные воды* формируются в верхней трещиноватой зоне коренных (скальных) пород и локализуются вокруг активных частей разломов; *пластово-поровые воды* образуются в поровых коллекторах мощных аллювиальных отложений (более 20 м), распространенных над выходом активной части разлома.

Огромные ресурсы минеральных вод сконцентрированы в Азии, территория которой характеризуется сложным геолого-гидрогеологическим строением. По химическому и газовому составу вод, с учетом их температуры, в соответствии с предложенными схемами (Иванов и др., 1960; Зайцев, Толстихин, 1966; Иванов, 1968; Маринов, 1974), для Азии, в настоящее время, выделяют шесть областей (или провинций) минеральных и термальных вод: 1. сероводородно-углекислых и азотно-углекислых терм областей современного вулканизма; 2. углекислых вод областей молодой магматической деятельности; 3. азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений; 4. азотно-углекислых и азотных высокоминерализованных терм морских побережий; 5. азотных, азотно-метановых, метановых и углекислых (преимущественно термальных) вод в осадочном чехле внутренних областей питания и накопления подземных вод артезианских бассейнов; 6. холодных кислородно-азотных, радоновых слабоминерализованных вод.

На Евразийском континенте (в пределах бывшего СССР) было выделено 10 главных провинций распространения углекислых минеральных вод: Карпатская, Кавказская, Памирская, Тянь-Шаньская, Саянская, Забайкальская, Приморская, Сахалинская, Камчатская и Чукотская (Иванов и др., 1960, 1968; Зайцев, Толстихин, 1966; Крайнов и др., 2004). В данной работе изучены провинции углекислых вод северо-востока Азии, распространенные в областях кайнозойской складчатости и эпиплатформенного орогенеза. В газовом составе этих вод существенно преобладает CO_2 , объем которого составляет 98-99%, в то время как другие газы (CH_4 , N_2 , O_2) присутствуют в незначительном количестве. Газовый состав вод постоянен в пределах различных регионов и не зависит от их геологического строения и литологического состава водовмещающих пород.

В течении длительного времени считалось, что главную роль в формировании контуров провинций углекислых вод играет молодой (неоген-четвертичный) магматизм и связанный с ним контактовый термометаморфизм пород верхних зон земной коры (Иванов, 1956; 1974; Иванов и др., 1960). Позже была сформулирована гипотеза о связи углекислых вод с процессами регионального метаморфизма (Вартанян, 1968; 1975; 1977). Исследование геолого-структурных и гидрогеохимических особенностей крупнейших месторождений углекислых минеральных вод трех основных провинций северо-востока Азии – Приморской, Забайкальской и Камчатской, представленное в данной работе позволило выявить связь между глубинными процессами и структурами локализации углекислых вод.

Детальная геолого-гидрогеологическая и гидрогеохимическая характеристика (табл.1) девяти крупных месторождений углекислых минеральных вод северо-востока Азии показывает, что изученные воды формируются в различных геолого-тектонических обстановках, в водовмещающих породах разнообразного состава и на различной глубине. Все исследованные воды являются холодными (температура вод варьирует от 6 до 14°C), слабокислыми или нейтральными (pH вод лежит в диапазоне значений 4,5-7,5), гидрокарбонатными с различным катионным составом (рис. 1). Основным анионом является HCO_3^- , его концентрация достигает 7500 мг/л, содержания хлор-иона и сульфат-иона очень незначительны.

Таблица 1. Краткая литолого-геологическая характеристика изученных месторождений

Месторождение (участки)	Геотектоническая локализация	Водовмещающие породы и их возраст	Литология и возраст окружающих пород	Химический тип воды	Минерализация, г/л	Тип вод горизонта	Дебит, л/с	Глубина изучения, м	Запасы, м ³ /сут	
Приморская провинция углекислых минеральных вод										
<i>Мухен</i>	Зона сочленения Средне-Амурского осадочного бассейна и Сихотэ-Алиньского вулканогенного пояса	Галька и гравий с песчано-глинистым заполнителем (P ₃ -N ₁); алевролиты, глинистые песчаники, глинистые сланцы (T ₃ -J)	Терригенные отложения (K ₁); вулканогенно-осадочные породы (P ₃ -N ₁); базальтовые покровы (P ₃ -Q ₁)	HCO ₃ -Mg-Ca	0,4-1,7	Пластово-поровый	0,5-1,0	50	-	
				HCO ₃ -Na	7,0-14,3		0,15	150	20	
<i>Ласточка</i>	Зона сочленения Сихотэ-Алиня и борта наложенной кайнозойской Бикинской депрессионной структуры	Кварц-полевошпатовые песчаники различной зернистости (J ₂)	Вулканогенно-осадочные отложения (K ₂)	HCO ₃ -Na	3,0-5,0	Трещинный	2,45	150	123	
<i>Шмиковка</i>	Зона сочленения структур Сихотэ-Алиня и восточной окраины Ханкайского массива	Граниты (PZ ₂)	Метаморфические породы (PZ ₁), вулканогенно-осадочные (PZ ₂) и осадочные отложения (PZ ₂)	HCO ₃ -Mg-Ca	0,5-1,0		Пластово-поровый	0,3-5,8	200	475
					1,3			1,3		-
					1,3			0,25		-
					1,3			0,2-6,5		13
		Галечники, пески (Q)		HCO ₃ -Mg-Ca	1,3		1,3	50	864	
<i>Фадеевское</i>	Центральная часть Сихотэ-Алиня	Песчаники, кислые туфы (J ₂ -K ₂)	Терригенно-осадочные породы (J ₂ -K ₁)	HCO ₃ -Mg-Ca	0,7	Трещинный	1,0-14,4	150	45	
<i>Нижние Лужки</i>	Центральная часть Сихотэ-Алиня	Кислые туфы (K ₂)	Вулканические породы (K ₂)	HCO ₃ -Mg-Ca	1,1-1,6		0,15	50	-	
<i>Горноводное</i>	Восточная часть Сихотэ-Алиня	Кислые туфы, игнимбриты, фельзиты (K ₂)	Вулканические породы (K ₂)	HCO ₃ -Ca	1,5		Трещинный	1,4-1,8	300	36
					2,4	1,5-2,6		37,2		
					2,7	2,5-2,8		70,8		
				HCO ₃ -Ca	2,5	1,5-2,5		-		
Забайкальская провинция углекислых минеральных вод										
<i>Гонжинское</i>	Зона сочленения пород Гонжинского выступа и интрузий Магдагачинского массива	Риолиты (K ₁)	Метаморфические породы (Ar ₂ gn)	HCO ₃ -Mg-Ca	1,8-2,0	Трещинный	0,23	220	20	
<i>Удалячи</i>	Вулканическая область Удалячи в древней континентальной рифтовой долине Сонглиао (Songliao)	Базальты, граниты (Q)	Осадочные породы (K), базальты (Q)	HCO ₃ -Ca	1,3		-	50	-	
				HCO ₃ -Mg-Ca	2,2		-		-	
				HCO ₃ -Mg-Ca	2,4		-		-	
				HCO ₃ -Mg-Ca	3,4		-		-	
Камчатская провинция углекислых минеральных вод										
<i>Малкинское</i>	Стык южного окончания Центрально-Камчатской депрессии и Срединного метаморфического массива	Песчаники, алевролиты, глинистые сланцы (K ₂ kh)	Метаморфизованные пелитовые, алевролитовые и псаммитовые туфы, туффиты, сланцы (K ₂ ir)	HCO ₃ -Cl-Na	3,7	Трещинный	0,34	600	-	

Примечание: - нет сведений

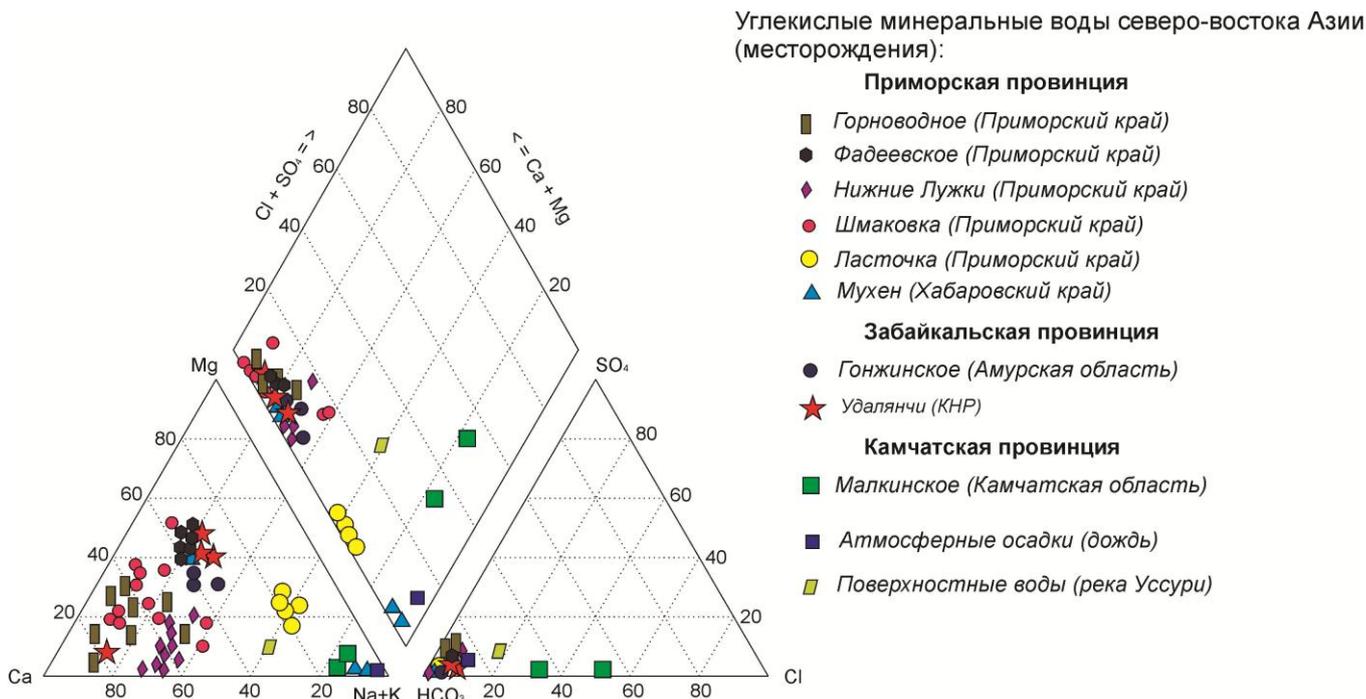


Рис. 1. Диаграмма Пайпера состава холодных углекислых минеральных вод северо-востока Азии.

Минерализация (М) вод сильно варьирует по месторождениям: наиболее минерализованными являются гидрокарбонатные натриевые воды месторождения Мухен (Приморская провинция) (М достигает 14,3 г/л) и месторождения Малкинское (Камчатская провинция) (М достигает 32,5 г/л), а наименее минерализованными (М менее 0,7 г/л) – гидрокарбонатные кальциевые магниевые воды месторождения Фадеевское (Приморская провинция). Анализ соотношений основных компонентов свидетельствует о том, что минерализация подземных вод месторождений напрямую зависит не столько от поступления в водный раствор основных катионов, но в большей степени, от внедрения в воду углекислого газа, который, растворяясь, способствует увеличению содержания HCO_3^- в воде (рис.2).

На всех исследованных месторождениях химический состав вод постоянен в течение года и практически не зависит от количества атмосферных осадков. Содержание SiO_2 высокое для таких холодных вод (до 90 мг/л). Концентрации железа и марганца достаточно высокие почти во всех водах, с максимальным значением 30 мг/л. Содержания рассеянных элементов сильно варьируют в зависимости от месторождения, однако в сравнении с пресными водами все углекислые воды значительно обогащены рядом элементов (Li, Sr, Ba и др.).

Анализ геолого-гидрогеологической обстановки всех исследованных месторождений показывает, что необходимым условием формирования холодных углекислых минеральных вод является наличие активных глубинных разломов, выводящих углекислый газ в подземные воды. Выходы холодных углекислых вод всегда связаны с территориями, где проявляется современная тектоническая активность. Как правило, очаги разгрузки вод локализуются либо в зонах высокой сейсмической активности, либо приурочены к узлам пересечения разрывных нарушений. Именно тектоническая структура территории, наличие проницаемых глубинных разломов и присутствие перекрывающих месторождение пород,

приводит к ускорению реакций взаимодействия в системе вода – порода – углекислый газ и позволяет сформироваться месторождениям углекислых минеральных вод в зоне активного водообмена.

Высокие концентрации в углекислых минеральных водах щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремния и железа, свидетельствуют об активном растворении водовмещающих пород.

Нередко выходы углекислых минеральных вод прослеживаются прерывистой цепочкой по сейсмоактивным линиям значительной протяженности, либо по фрагментам кольцевых структур. В пределах северо-востока Азии именно в узлах пересечения глубинных разломов различных направлений формируются структуры сквозного характера, нередко очагового типа, и, за счет разрядки гидродинамических напряжений, создаются благоприятные условия для восходящей разгрузки минеральных вод.

Все изученные воды по условиям образования и локализации подразделяются на трещинные и пластово-поровые воды (рис. 3):

- Трещинные воды формируются в верхней трещиноватой зоне коренных (скальных) пород и локализуются вокруг активных частей разломов, выводящих углекислый газ. Характерные месторождения вод этого типа: Горноводное (все участки), Фадеевское, Нижние Лужки, Шмаковское (участки: Медвежий, Пасечный, Остросопочный), Ласточка, Мухен (гидрокарбонатные натриевые воды), Гонжинское, Удалянчи, Малкинское – относятся к месторождениям гидроинжекционного открытого или экранированного типа. Месторождения трещинных вод занимают приводораздельные территории горных сооружений, часто прорезанные небольшими распадками и долинами рек, которые оказывают интенсивное дренирующее воздействие. Подземные воды нижних горизонтов, насыщенные углекислым газом, поступают в верхнюю трещиноватую зону

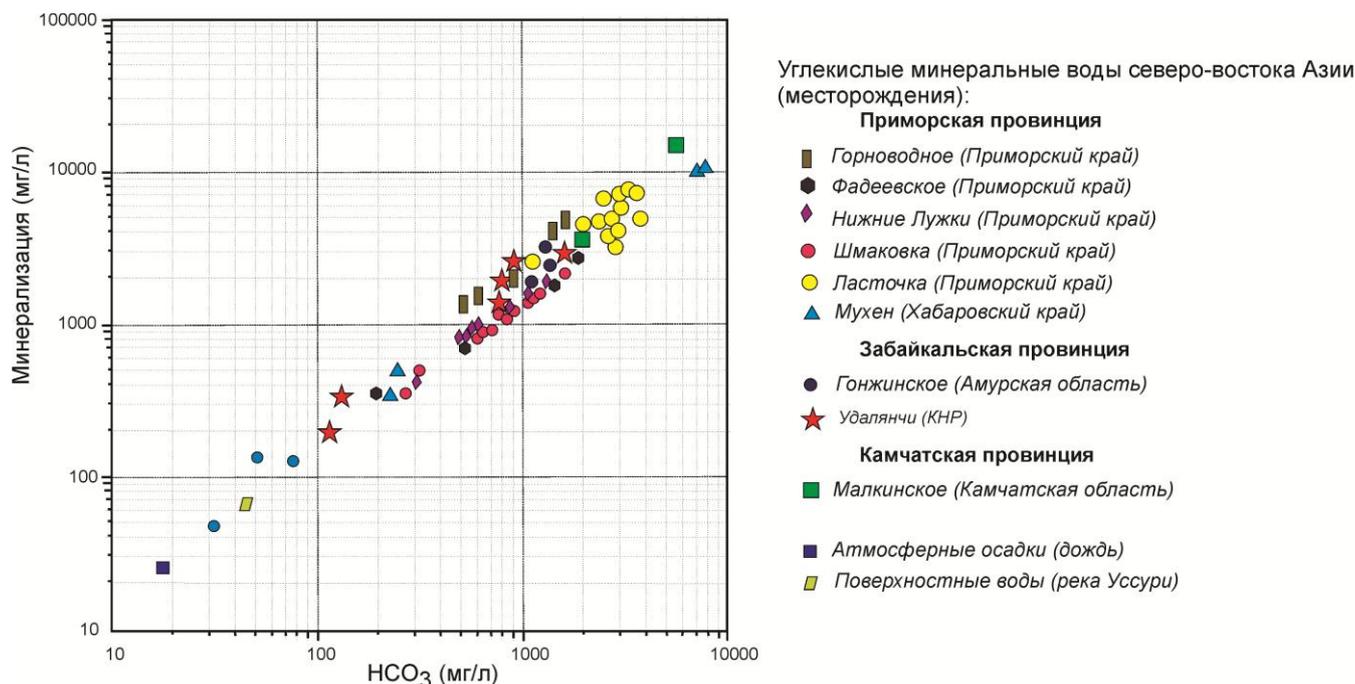


Рис. 2. Связь минерализации исследуемых вод с содержанием гидрокарбонат-иона

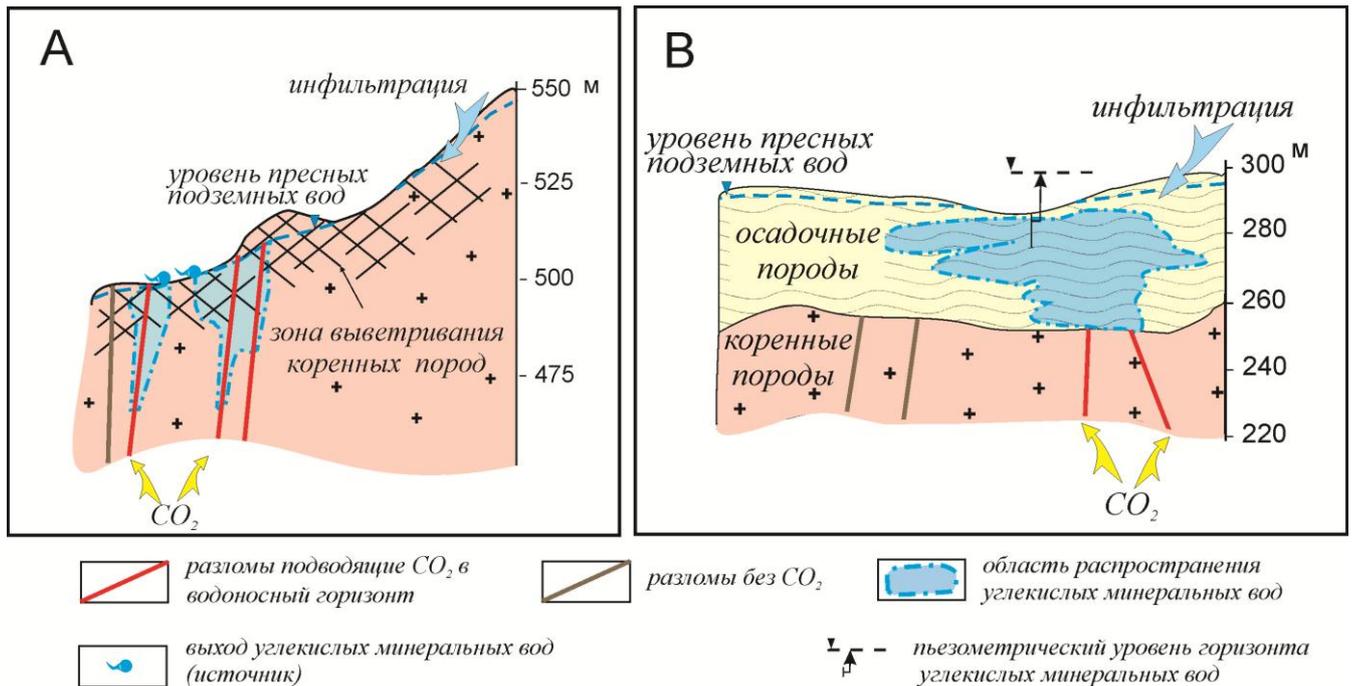


Рис. 3. Схемы локализации холодных углекислых минеральных вод северо-востока Азии. **А** – Трещинные воды формируются в верхней трещиноватой зоне коренных (скальных) пород и локализуются вокруг активных частей разломов; **В** – Пластово-поровые воды образуются в поровых коллекторах мощных аллювиальных отложений (более 20 м), распространенных над выходом активной части разлома, подводящего углекислый газ.

водовмещающих пород и там смешиваются с пресными подземными водами верхнего горизонта. Эти воды – достаточно длительного периода водообмена с высокой минерализацией (2,5 – 32,5 г/л).

- Пластово-поровые воды образуются в поровых коллекторах мощных аллювиальных отложений (более 20 м), распространенных над выходом активной части разлома, подводящего углекислый газ. Характерные месторождения вод этого типа: Мухен (гидрокарбонатные кальциевые магниевые воды) и Шмаковское (Восточно-Уссурский участок) – относятся к месторождениям гидроинжекционного типа. Углекислый газ и подземные воды, насыщенные углекислым газом (минеральные воды) по трещинам водовмещающих пород поступают в аллювиальный водоносный горизонт, где, смешиваясь с пресными водами, образуют купол минеральных углекислых вод. Эти воды являются водами более быстрого водообмена чем трещинные и характеризуются невысокой минерализацией (0,4 – 1,0 г/л).

Таким образом, основными факторами, определяющими химический состав углекислых минеральных вод северо-востока Азии, являются:

- избыточное количество углекислого газа в водоносном горизонте;
- химический состав водовмещающих горных пород;
- время взаимодействия в системе вода – порода – углекислый газ (степень открытости резервуара); степень раздробленности горных пород.

Второе защищаемое положение. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии имеют метеорное происхождение и проявляют отчетливую широтную зональность в распределении изотопов кислорода и водорода и зональность при движении от внутренней части континента к Японскому морю. Выявленные вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD обусловлены наряду с зональными факторами (количество осадков, испарение, температура и др.) обменными реакциями в системе вода - углекислый газ. Изотопы трития свидетельствуют о высокой скорости водообмена на изученных месторождениях углекислых вод. Основным компонентом газов всех изученных проявлений является CO_2 , второстепенными – кислород, азот, аргон и гелий. Кислород, азот и аргон имеют атмосферный генезис, в то время как углекислый газ и гелий имеют глубинное происхождение.

Исследования изотопных соотношений кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и водорода (δD) и закономерностей распределения трития в природных водах позволяют не только определять генезис вод, но также и оценивать время их циркуляции. Изучен изотопный состав различных типов природных вод северо-востока Азии, а именно: атмосферные осадки (снег/дождь), морские и поверхностные воды, а также подземные воды различных гидрогеохимических типов и генезиса.

Результаты исследования соотношения стабильных изотопов кислорода и водорода в морских водах региона в целом укладываются в общемировую картину распределения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в океане (Craig, Gordon, 1965; Ферронский, Поляков, 2009). Высокое содержание тяжелых изотопов ^{18}O и D в приповерхностном слое океана вызвано фракционированием изотопов при испарении и конденсировании, в результате чего в морской воде остаются тяжелые изотопы, а в водяной пар переходят более легкие. При конденсации паров воды также происходит разделение изотопов по массе. Соответственно, незначительное облегчение по дейтерию в водах Амурского и Уссурийского заливов вызвано, вероятно, их опреснением при разбавлении прибрежными поверхностными водами.

В атмосферных осадках Приморья (рис.4) наблюдается универсальное облегчение изотопного состава от южных к северным районам края. Поверхностные воды региона были опробованы на различных широтах, в реках, относящихся к различным водосборным бассейнам и в разные сезоны. По сравнению с атмосферными и морскими водами поверхностные воды региона облегчены δD и $\delta^{18}\text{O}$, а их изотопные характеристики подвержены незначительным сезонным колебаниям. Наиболее высокими значениями изотопов δD и $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются реки водосбора Японского моря на юго-востоке Приморья: Рудневка, Волчанка, Пинканка, Петровка, Суходол, Лобога, Артемовка, что вызвано, вероятно, активным влиянием океана на формирование изотопного состава атмосферных осадков, и, как следствие, на формирование состава поверхностных вод.

Поверхностные водотоки центральной части Приморья (реки Раздольная, Арсеньевка, Рудная, Джигитовка и т.д.) имеют значительно меньшие содержания δD и $\delta^{18}\text{O}$. Разброс значений составляет от -11,4‰ до -11,7‰ для кислорода-18 и от

-81,4‰ до -94,3 для дейтерия, что хорошо согласуется с данными В.А.Чудаевой с соавторами (Чудаева и др., 2008).

При дальнейшем движении вглубь континента содержания δD и $\delta^{18}O$ в поверхностных водотоках уменьшаются. Наименьшими значениями характеризуются реки, протекающие на севере Приморского края (Павловка, Журавлевка, Кема, Максимовка), и юге Хабаровского края (р.Пунчи). Содержание δD и $\delta^{18}O$ в реке Пунчи составляет -110‰ и 14,4‰ соответственно, что хорошо согласуется с данными по поверхностным водам Сибири (Seal & Shanks, 1998) и Восточной Чукотки (Чешко и др., 2004), однако находится в плохом соответствии с данными для поверхностных вод северо-восточной части Китая (Hui et al., 2005).

Подземные воды являются наиболее интересными и сложными объектами для изотопного исследования вследствие влияния огромного количества факторов на фракционирование изотопов: физико-химические процессы обмена, сорбция вмещающими породами, взаимодействия с подземными газами и т.д. Для определения значений изотопов δD и $\delta^{18}O$ и исследования их поведения были

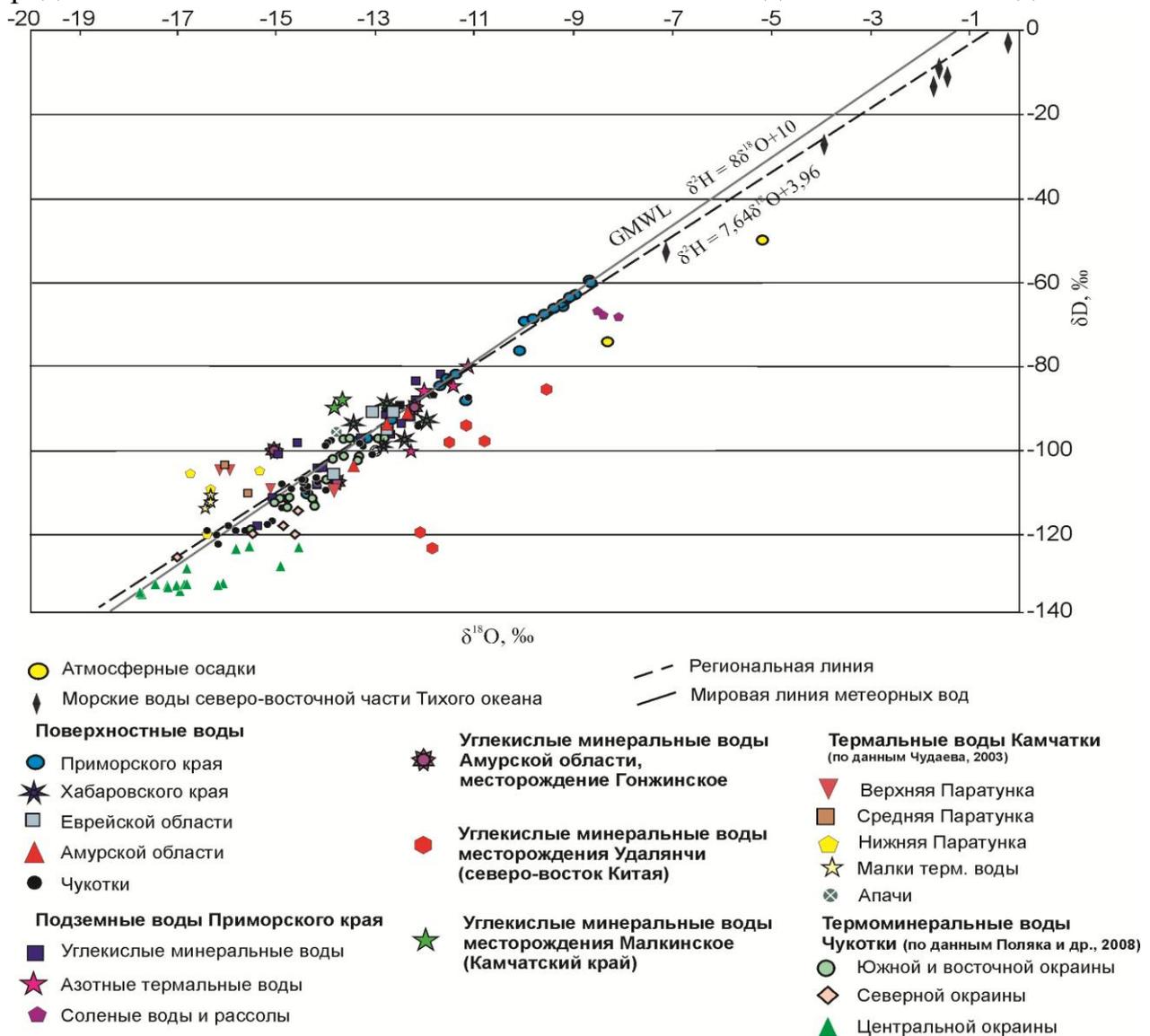


Рис. 4. Соотношение стабильных изотопов относительно стандарта SMOW в природных водах северо-востока Азии

изучены несколько типов подземных вод северо-востока Азии. Данные по значениям изотопов δD и $\delta^{18}O$ в исследованных подземных водах располагаются вблизи линии Крейга (рис. 4) и, несомненно, свидетельствуют об их метеорном происхождении. Сравнение полученных нами данных с уже опубликованными значениями (Чудаев, 2003) показывает их хорошую сходимость.

Значения изотопов $\delta^{18}O$ и δD во всех типах подземных вод, за исключением рассолов и пресных подземных вод побережья Японского моря, близкие (табл.2). Наибольшие значения изотопов $\delta^{18}O$ и δD отмечаются в углекислых минеральных водах, а наименьшие $\delta^{18}O$ и δD обнаружены в пресных подземных водах южного Приморья, а также в рассолах. Содержание дейтерия в подземных водах региона, в общем, соответствует его содержанию в поверхностных водах региона, в то время как концентрация $\delta^{18}O$ сдвинута в сторону увеличения. Рассчитанная величина «кислородного сдвига» всех изученных вод в большинстве случаев не превышает $\pm 1,5$ промилле. Отрицательные значения «кислородного сдвига», зафиксированные в холодных углекислых минеральных водах, вероятно, являются результатом взаимодействия с водовмещающими породами при низких температурах.

Максимальный сдвиг в содержании $\delta^{18}O$ (-15 промилле) в высокоминерализованных гидрокарбонатных натриевых водах на месторождении Мухен (скв.30) является результатом изотопного обмена кислорода воды с кислородом углекислого газа при преобладании объемов CO_2 над объемами воды. В данных водах дебит CO_2 составляет до 6,5 л/с при дебите воды – 0,14 л/с (Зыкин и др., 2007; Харитонова и др., 2008).

Прослеживается отчетливая широтная зависимость величин δD и $\delta^{18}O$ в изученных месторождениях углекислых минеральных вод. Наименьшие значения δD и $\delta^{18}O$ зафиксированы в водах месторождения Гонжинское (δD варьирует от -100‰ до -107‰ и $\delta^{18}O$ – от -14‰ до -15‰), расположенного в континентальной части Дальнего Востока на широте $53^{\circ}35'25''$, а наиболее высокие – в водах месторождения Нижние Лужки (δD варьирует от -95,1‰ до -103‰ и $\delta^{18}O$ – от -12,7‰ до -14,1‰), находящегося на широте $43^{\circ}36'06''$.

Поскольку все известные месторождения углекислых минеральных вод Приморья находятся в континентальной части края, характеризующейся затяжной, снежной зимой, их изотопные параметры заведомо ниже, чем у подземных вод, расположенных на побережье. Термальные воды региона (рис. 4) близко расположены к линии метеорных вод, что однозначно свидетельствует об их инфильтрационном происхождении. Распределение δD и $\delta^{18}O$ в этих водах имеет отчетливую широтную зависимость. Рассчитанный коэффициент облегчения данного вида вод составляет 4,84 ‰ на 10' широты для дейтерия и 0,59 ‰ на 10' широты для $\delta^{18}O$.

Атмосферные осадки зимой в южной части Дальнего Востока характеризуются невысокими значениями 3H (~13 ТЕ) и близки к значениям 3H в атмосферных осадках на европейской территории СНГ (Ферронский и др., 1984).

Содержание трития в поверхностных водах региона варьирует от 4,7 до 29,3 ТЕ, при среднем значении 13 ТЕ, что хорошо коррелирует со значениями 3H в атмосферных осадках. Наиболее высокие значения 20,5 – 27,6 ТЕ определены в

поверхностных водах, расположенных в континентальной части региона в р.Хайкта (Амурская область) и р. Пунчи (Хабаровский край), а наименьшие на островных территориях – в реках Курильских островов (4,7 – 6,0 ТЕ).

Таблица 2. Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ и δD подземных вод северо-востока Азии, ‰, SMOW

Место отбора пробы	Координаты		$\delta^{18}\text{O}$	δD
	долгота	широта		
<i>Пресные воды</i>				
Центральное Приморье (п.Кировский) ²	133°29'29"	45°04'24"	-12,5	-92
Восточное побережье Приморья (п.Ольга), глубина залегания 80-100 м ²	135°18'25"	43°45'51"	-12,43	-77
Южное Приморье (п.Надеждинское), глубина залегания 80-100 м	132°01'35"	43°23'08"	-8,5	-66,7
<i>Термальные источники</i>				
Ист. Горячий (Приморский край)	133°53'57"	43°22'59"	-12,63	-83,5
Ист. Банный (Приморский край)	137°35'04"	45°53'24"	-11,5	-83,6
Ист. Святая Елена (Приморский край)	137°26'38"	45°54'52"	-12,3	-99,2
Ист. Сайон (Приморский край)	137°46'06"	45°59'17"	-12	-86,2
Вилючинские источники (Камчатский край) ²	158°16'	52°42'	-13,6	-101,9
Верхняя Паратунка, скв. «Вулканолог» (Камчатский край) ²	158°14'	52°57'	-13,7	-110
Малкинское месторождение, источник (Камчатский край) ²	157°32'	53°19'	-16,2	-106
Мечигменские источники (Чукотский АО) ³	173°24'	65°48'	-16,0	-130,6
<i>Рассолы</i>				
Речица скв. 2ПР (Приморский край)	132°23'22"	43°13'07"	-8,1	-67,9
<i>Соленые воды</i>				
Раздольненское проявление (Приморский край) ¹	131°50'	43°31'	-11,85	-86,6
Раздольное скв. 2-Э (Приморский край)	131°50'56"	43°31'15"	-11,2	-88
<i>Углекислые воды</i>				
Месторождение Нижние Лужки (Приморский край)	134°08'41"	43°36'06"	-14,1	-103
Месторождение Горноводное (Приморский край)	134°43'19"	43°41'39"	-12,2	-82,4
Месторождение Фадеевское (Приморский край)	133°53'01"	44°02'05"	-15,1	-110
Месторождение Шмаковка (уч. Медвежий) ² (Приморский край)	133°27'46"	45°11'02"	-12,5	-92,5
Месторождение Шмаковка (уч. Восточно-Уссурский) (Приморский край)	133°28'52"	45°10'04"	-12,3	-91
Месторождение Ласточка (Приморский край)	134°05'17"	46°16'12"	-12,8	-91
Месторождение Мухен (юг Хабаровского края), скв. 30	136°23'48"	48°19'50"	-25,2	-69
Месторождение Мухен (юг Хабаровского края), скв. 3	136°23'49"	48°19'53"	-14,2	-103
Месторождение Удалянчи (северо-восток КНР), южный источник	126°08'	48°38'	-11,8	-122
Месторождение Удалянчи (северо-восток КНР), северный источник	126°08'	48°39'	-12,0	-120
Месторождение Удалянчи (северо-восток КНР), южный целебный источник	126°07'	48°38'	-10,7	-99,5
Гонжинское (Амурская область) скв. 29-6	125°23'08"	53°35'25"	-15	-100
Гонжинское (Амурская область) скв. 45-Д	125°23'08"	53°35'25"	-14,2	-107
Месторождение Малкинское (Камчатский край), скв. 14	157°32'	53°19'	-13,8	-95
Месторождение Малкинское (Камчатский край), скв. 16	157°32'	53°19'	-14,0	-92
Ионийские минеральные источники (Чукотский АО) ³	173°50'	65°59'	-16,6	-128,2
Бабушкины очки (Чукотский АО) ³	173°50'	65°00'	-17,52	-134,2

Примечание: цифрами помечены данные взятые из литературных источников: 1 - Чудаева и др., 1999; 2 - Чудаев, 2003; 3 - Поляк и др., 2008

В целом, значения трития в регионе подчиняются уже установленным пространственно-временным закономерностям распределения ^3H (Ферронский и др., 1984; Ферронский, Поляков, 2009) и хорошо согласуются с данными В.Н. Сойфера с соавторами (Сойфер и др., 2008), установившими, что в реках Евразийского континента приращение концентраций трития происходит с запада на восток примерно до 130^0 в.д., а затем, к океану, происходит спад концентраций. Выше упомянутым закономерностям противоречат только данные по содержанию ^3H в р. Пунчи (Хабаровский край). Концентрация трития в данной реке составляет 29,3 ТЕ, что выше чем концентрация ^3H в р.Хайкта (Амурская область), хотя последняя расположена значительно континентальнее. Вероятно, такие высокие значения ^3H в р.Пунчи указывают на присутствие в районе водосбора реки дополнительного локального источника трития.

Содержание трития в поверхностных водах региона подвержено незначительным сезонным изменениям: осенью концентрации изотопа выше, чем весной. Помимо сезонных изменений на содержание трития в регионе активно влияет континентальный эффект – вглубь континента увеличивается содержание ^3H , так как, по мере переноса, атмосферная влага насыщается ^3H . В реках восточного склона Сихотэ-Алиня (р. Чистоводная, р. Минеральная, р. Максимовка и р. Амгу) концентрации трития значительно ниже (3,1 ТЕ — 11,1 ТЕ), чем в реках южной и западной частей Приморья (водосборы залива Петра Великого и р.Уссури). Наиболее высокие значения изотопа отмечены в реках водосбора оз.Ханка (12,7 — 19,4 ТЕ), расположенного в центральной части Приморского края. Минимальная концентрация трития (1,7 ТЕ) была установлена в реке Лозовка, являющейся типичной горной рекой с большим количеством перекатов и порогов. Столь низкие значения изотопа не могут быть вызваны ошибкой измерения, поскольку были неоднократно перепроверены. Вероятно, питание реки происходит в основном за счет подземных источников, т.е. происходит длительная задержка инфильтрующихся атмосферных осадков в почво-грунтах. В пользу данного утверждения свидетельствует близость значений ^3H в реке Нарва и подземных водах Приморья.

Был установлен эффект протяженности водотока: в истоке реки концентрации трития значительно ниже, чем в устье.

Содержание трития в подземных водах региона варьирует от источника к источнику и в среднем составляет 4 ТЕ, что указывает на достаточно длительный период водообмена в данных гидрогеологических системах. Расчет возраста воды по поршневой модели (Ферронский, Власов, 2009) показывает, что минимальное время пребывания вод в гидрогеологической системе составляет $\approx 21,5$ лет. Предельно низкий показатель трития, установленный на месторождениях Нижние Лужки (0,07 – 0,2 ТЕ) и Горноводное (0,2 – 0,36 ТЕ), а также рассолах проявления Речица (0,1 – 2,5 ТЕ) свидетельствует о значительном возрасте вод (более 60 лет), а также об установившемся стационарном режиме для данных гидрогеологических систем при отсутствии внешнего воздействия (эксплуатации). Наличие незначительных содержаний ^3H в водах, видимо, вызвано реакциями на ядрах ^6Li непосредственно в водоносных горизонтах, сложенных кислыми магматическими

породами (Andrews, Kay, 1982). За счет данных реакций содержание трития в водах может достигать 2,5 ТЕ.

Сопоставление концентраций ^3H в зависимости от гидрохимического типа вод не выявило какой-нибудь закономерности, т.е. содержание трития в подземных водах зависит только от времени циркуляции вод и от наличия или отсутствия подтока поверхностных вод.

На концентрации ^3H в подземных водах месторождений, несомненно, определенное влияние имеет длительность и интенсивность эксплуатации скважин: в случае, когда производится отбор большого объема воды, происходит активизация отдаленных участков месторождения (увеличение размеров депрессионной воронки вокруг скважины), т.е. «замкнутая» система становится открытой и в неё начинает поступать вода с иными значениями ^3H . Данное утверждение хорошо иллюстрируется данными по эксплуатируемым месторождениям подземных вод (Ласточка, Шмаковка, Мухен, Лотос и др.).

По химическому составу в смеси газов всех изученных месторождений ведущую роль играет CO_2 , второстепенную - азот и кислород. Величина CO_2 в составе свободно выделяющейся газовой смеси варьирует в пределах 94,7 – 99,9 об.%, N_2 – 0,1-5,2 об.%, O_2 – 0,005-0,5 об.%, Ar – 0,05-0,28 об.%. Сумма прочих газов (CH_4 , He , Ne и др.) в среднем составляет 0,05 объ.%. При этом содержание растворенного углекислого газа в водах составляет от 0,5 до 4 г/л, а рассчитанное многими исследователями парциальное давление от 0,24 до 1,33 бар (Чудаева и др., 1999; Чудаев 2000, Чепкая и др., 2001).

При выяснении геохимических условий формирования свободных газов значительный интерес представляет изучение инертных газов – гелия и аргона. Так как в естественных условиях ни He ни Ar не образуют химических соединений, то они используются как геохимические показатели ряда геологических процессов. Лишь в верхней зоне активного водообмена – гелий атмосферный. Ниже зоны активного водообмена концентрация гелия в подземных водах растет с глубиной (рост времени накопления радиогенного гелия и поступления его из фундамента). Концентрации He в газах источников месторождения Удалянчи составляют от 0,0009-0,023 об.%. и Ar от 0,05 до 0,72 об.%. Газы Приморской провинции характеризуются более низкими значениями гелия (от 0,0005 до 0,01 об.%) и значениями аргона (0,08 до 0,78). Содержание аргона в воздухе 0,93 об.%.

На классификационной диаграмме $\text{N}_2\text{--CO}_2/100\text{--Ar*100}$ все изученные углекислые воды попадают в поле атмосферного генезиса азота и аргона. Наиболее близко к полю газов вулканических обстановок располагаются газы источников месторождения Удалянчи (Южный и Южный лечебный). Из Приморских вод ближайшими являются газы месторождения Нижние Лужки (центральный Сихотэ-Алинь). Сделанные выводы соответствуют результатам, полученным В.А.Чудаевой и др. (1999), для месторождения Шмаковка и источника Марьяновский. Для источников юго-восточного Китая наличие азота в газе также вызвано его поступлением из атмосферы (Li et al., 1995). Принимая во внимание, что азот и кислород в углекислых водах имеют атмосферное происхождение, наблюдаемые их

вариации могут быть вызваны как природными факторами, так и техногенными (эксплуатацией месторождений).

Вопрос об источнике углекислого газа на месторождениях углекислых минеральных вод северо-востока Азии до сих пор остается наиболее дискуссионным (Чудаева и др., 1999; Чудаев, 2003; Чепкая и др., 2000; Челноков, Харитонов, 2008; Мао et al., 2009). Главным образом, рассматриваются три источника газовой составляющей: 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам; 2) образование CO_2 в процессе метаморфизма карбонатного вещества; 3) выделение CO_2 при разложении органического вещества. Последние два источника являются маловероятными для данной территории, поскольку не подтверждаются гидрогеологическими особенностями локализации месторождений: в районах месторождений практически нет карбонатных пород, углекислые воды формируются в разных типах пород; при метаморфизме органики и углей кроме углекислого газа образуется не только CO_2 , но и CH_4 , а в газе рассматриваемых месторождений он отсутствует. Для решения вопроса о генезисе свободного CO_2 были использованы изотопные методы анализа: определение значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, отношение концентраций изотопов гелия $^3\text{He}/^4\text{He}$, а также $\text{CO}_2/^3\text{He}$.

Полученные значения по $\delta^{13}\text{C}$ для свободных газов углекислых вод северо-востока Азии варьируют от -3,5 до -9,9 ‰, что указывает на глубинный (мантийный) источник CO_2 . Определение изотопии кислорода в составе углекислого газа ($\delta^{18}\text{O}$) позволяет установить фракционирование изотопов газа при взаимодействии с водой. Полученное значение $\delta^{18}\text{O}$ в свободном углекислом газе месторождения Фадеевское ($\delta^{18}\text{O}$ составляет -23 ‰) значительно облегчено, относительно $\delta^{18}\text{O}$ воды (-15,4 ‰), что говорит об отсутствии взаимодействия кислорода глубинного CO_2 с кислородом воды. Обратная ситуация наблюдается для углекислых вод месторождения Удалянчи. Здесь значение $\delta^{18}\text{O}$ в CO_2 является даже более утяжеленным (-7,65‰ – -10,68‰) относительно $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ (-9,5‰ – -12,0 ‰), что указывает на фракционирование кислорода при взаимодействии воды с углекислым газом ($\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$).

Изотопные отношения гелия в газах природных вод, на сегодняшний день, являются одним из основных индикаторов мантийно-коровых процессов в различных геотектонических условиях. Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R) во всех исследованных источниках региона варьируют от $3,2 \cdot 10^{-6}$ до $6,5 \cdot 10^{-6}$, что намного выше, чем в воздухе. Полученные значения R близки значениям R ($9,2 - 12,2 \cdot 10^{-6}$), определенным во флюидах зоны активного вулканизма: полуостров Камчатка, Японские острова, Курильские и Марианские острова (Поляк, 1988).

Соотношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ является хорошим индикатором смешения глубинных газов с атмосферными (Torgersen and Jenkins, 1982): отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в атмосфере равно 0,32, для вод, насыщенных атмосферными газами – 0,27 (Sakamoto et al., 1992), а измеренное в подземных водах Японии, Китая и Приморья варьирует от 1,12 до 26, что указывает на незначительные примеси атмосферного воздуха. Исследованные в пределах Сихотэ-Алиня свободные газы располагаются близко к линии смешения компонентов мантии и атмосферного воздуха, что говорит о слабом влиянии радиогенного гелия коры.

Для расчета доли воздушного гелия в газах углекислых минеральных вод была использована формула: $He_{(возд.)}/He_{(изм.)}=0,32/(He/Ne)_{изм}$ (Каменский, 1976). Полученные значения показывают, что в большинстве проявлений углекислых минеральных вод региона доля атмосферного гелия не превышает 5%. Глубинный гелий в газах представлен двумя составляющими: гелием коры (коровый) и гелием мантии (мантийный). Доля мантийного гелия в углекислых минеральных водах региона различается и зависит от тектоно-магматической активности территории локализации месторождения (проявления) вод. Оценка доли мантийного гелия в проявлениях минеральных вод Камчатки, проведенного Ю.А.Тараном с соавторами (1988), показывает, что на Вилючинских источниках доля мантийного гелия составляет 100%, а на Дачном – 80%. На месторождении Удалянчи (северо-восток Китая) доля мантийного гелия варьирует от источника к источнику и составляет 42,35% – 67,61% (Мао et al., 2009). В минеральных водах юго-западной части Японии доля мантийного гелия – около 25% (Umeda et al., 2006), а для углекислых минеральных вод Сихотэ-Алиня 29% – 58% (Чудаев, 2003). Максимальные концентрации мантийного гелия в Приморской провинции минеральных вод фиксируются в углекислых минеральных водах месторождения Шмаковка, локализованного в зоне сочленения Ханкайского массива со структурами Западного Сихотэ-Алиня и на месторождении Горноводное, расположенном в Ольгинской вулcano-тектонической структуре (Восточный Сихотэ-Алинь). Наибольшая доля корового гелия отмечается для газов источников, локализованных в центральной части Сихотэ-Алиня (Нижние Лужки, Нарзанный).

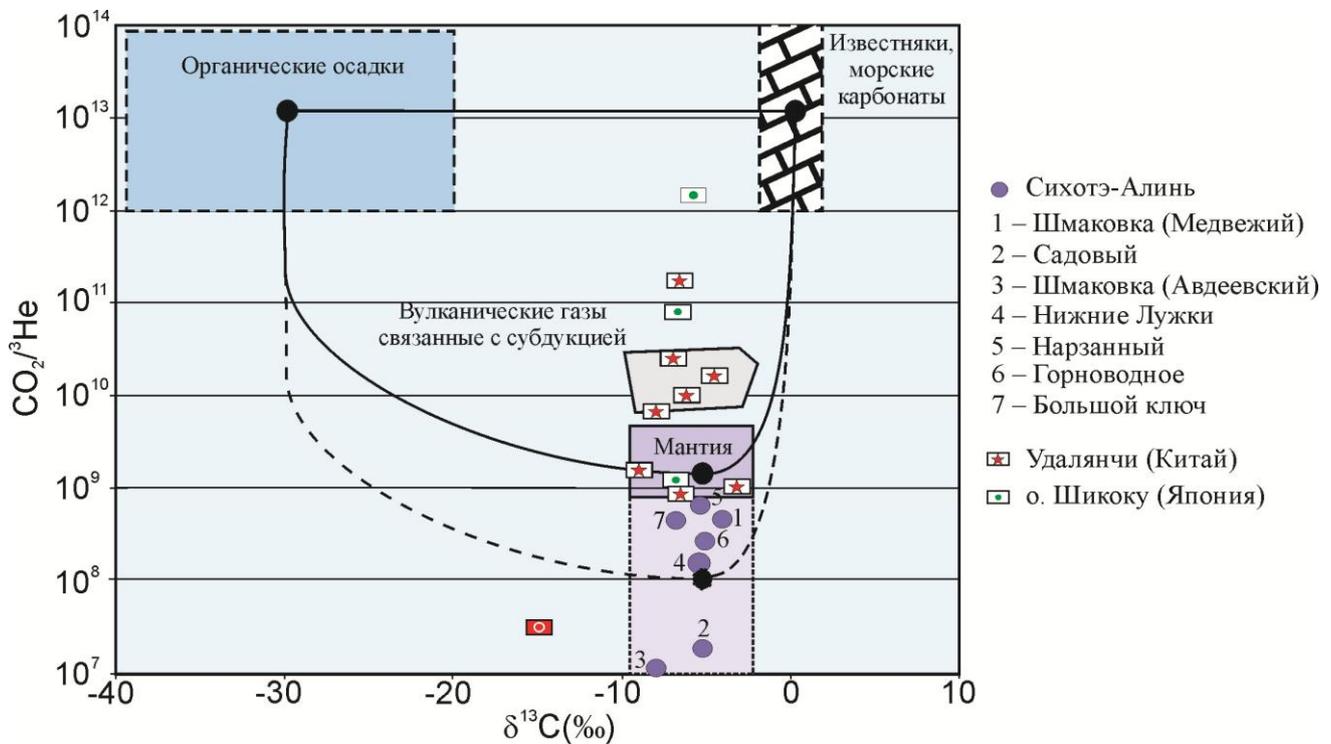


Рис. 5. Диаграмма зависимости соотношений $CO_2/{}^3He$ и $\delta^{13}C$ углекислого газа с нанесенными областями характеризующими генезис газов. Сплошные и пунктирные линии на диаграмме характеризуют возможность смешения компонентов системы органические осадки – известняки – мантия.

Возможность разделения углерода разного генезиса на основе сравнения соотношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ была предложена Сано и Марти (Sano & Marty, 1995) и применена в работах некоторых исследователей (Dogan, 2006; Mao et al., 2009). Установлено, что значения $\delta^{13}\text{C}$ как для востока России, так и для северо-востока Китая или юго-запада Японии находятся в одних и тех же пределах от -3 до -10 ‰, и попадают в поле значений, характерных для мантийных газов (рис.5). Однако, соотношения $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ имеют существенные отличия для каждого региона. Данные по газам месторождений Приморской провинции углекислых вод показывают, что соотношение $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ для свободных газов, меньше, чем во всех районах рассмотренных выше, и варьирует от $1,2 \cdot 10^7$ до $6,4 \cdot 10^8$ (рис.5). Это подтверждает предположение о глубинном (мантийном) происхождении CO_2 в пределах Сихотэ-Алиня (Чудаева и др., 1999; Чудаев, 2000) и исключает влияние значительной доли «корового» компонента при подъеме газа к поверхности. Сплошные линии на диаграмме соединяющие тройную систему «органические осадки – известняки – мантия» характеризуют возможность смешения компонентов системы. Однако, если придерживаться более низких значений для мантии, то область смешения тройной системы расширяется (пунктирные линии на диаграмме). В этом случае, возможно, незначительное влияние компонентов коры на состав углерода и гелия, т.к при подъеме к поверхности Земли соотношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ уменьшается вследствие поступления радиогенного ${}^4\text{He}$ из пород коры.

Третье защищаемое положение. Вариации химического состава холодных углекислых минеральных вод северо-востока Азии зависят главным образом от интенсивности взаимодействия в системе вода-порода-газ, парциального давления CO_2 в системе и времени циркуляции воды. Расчет индексов насыщения минералов показывает, что углекислые минеральные воды постоянно не равновесны по отношению к первичным алюмосиликатам и находятся в равновесии с вторичными минералами. В зависимости от этапа взаимодействия системы формируются два типа углекислых вод: кальциевые (кальциево-магниевые) воды - недосыщенные по отношению к карбонатным минералам и натриевые воды - прошедшие первичный этап накопления кальция.

Формирование химического состава подземных вод является сложным природным процессом, в котором принимают участие многие факторы: физические, химические, биологические, геологические. Формирование геохимического типа минеральных вод северо-востока Азии обусловлено, прежде всего, наличием факторов, создающих определенную геохимическую обстановку в этих водах.

Проведенные гидрогеологические исследования показывают, что углекислые воды формируются в различных типах водовмещающих пород (табл. 1): в вулканогенных толщах расположены углекислые воды месторождений Горноводное, Нижние Лужки, Малкинское, Удалянчи; в трещиноватых интрузивных породах локализуются воды месторождений – Шмаковка (участки Медвежий, Пасечный и Остросопочный), Гонжинское; в осадочных породах – Фадеевское, Мухен, Ласточка, Шмаковка (участок Восточно-Уссурский). По

химическому составу все исследованные воды подразделяются на два типа: воды гидрокарбонатно-кальциевого (или смешанного кальциево-магниевого, кальциево-натриевого) состава и воды гидрокарбонатно-натриевого (натриевого-кальциевого) состава. К первому типу вод относятся воды месторождений Горноводное, Нижние Лужки, Мухен (пластово-поровые воды), Шмаковка (все участки), Фадеевское, Гонжинское и Удалянчи. Ко второму – воды месторождения Мухен (трещинный тип), Ласточка и Малкинское.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что ионная сила раствора возрастает от поверхностных вод (0,002) к подземным углекислым водам кальциевого (кальциево-магниевого) типа (0,006 – 0,025), а затем к натриевым водам (0,019 – 0,110) достигая самых высоких значений в сильноминерализованных водах. Расчеты индексов насыщения (табл. 3) наглядно демонстрируют, что исследованные углекислые минеральные воды неравновесны по отношению к первичным алюмосиликатам, за исключением вод месторождений Ласточка и Малкинское, которые равновесны с альбитом (ИН составляет 1,89 и 2,51 соответственно), и находятся в равновесии с вторичными минералами, образовавшимися в результате осаждения из водного раствора.

Индексы насыщения углекислых минеральных вод по отношению к вторичным минералам зависят главным образом от двух составляющих: геохимического типа воды и ее минерализации.

Гидрокарбонатные кальциевые (кальциево-магниевого; кальциево-натриевого) воды – воды низкой минерализации – обычно недонасыщены по отношению ко всем карбонатным минералам за исключением сидерита. ИН кальцита находится в диапазоне значений -0,31 – -2,58, ИН арагонита, являющегося нестабильным минералом при обычных условиях, варьирует от -0,62 до -2,74, ИН доломита – -0,79 – -5,26. ИН сидерита меняется от месторождения к месторождению и составляет -4,61 – 0,7. Небольшое пересыщение данным минералом в водах месторождений Нижние Лужки, Удалянчи и Шмаковка связано с высоким содержанием в этих водах двухвалентного железа. Все углекислые воды этого типа, за исключением вод месторождения Гонжинское, пересыщены к гетиту, гематиту и резко недосыщены по отношению к пириту. Этот факт свидетельствует о возможности поступления железа как при растворении первичных силикатов (темноцветных) и алюмосиликатов, так и сульфидов, и удалении его из раствора в виде окислов и гидроокислов. Очевидное пересыщение раствора кварцем и халцедоном указывает на осаждение излишков кремнезема из раствора в виде новообразованного кварца (халцедона). Все воды этого типа пересыщены глинистыми минералами (каолинитом, иллитом, смектитом): ИН иллита варьирует 1,20 – 9,09, ИН каолинита находится в диапазоне значений 1,60 – 5,95, а ИН смектита – 2,65 – 4,96 (табл. 3).

Гидрокарбонатные натриевые воды – воды повышенной минерализации – пересыщены всеми карбонатными минералами: ИН кальцита варьирует от -1,33 до 0,99; ИН арагонита – -1,49 до 0,84; ИН доломита – -2,23 – 1,64 и ИН сидерита составляет -0,8 – 1,7. Для данных минеральных вод характерна высокая степень насыщенности к доломиту, который теоретически может высаждаться из раствора в первую очередь, так как свободная энергия образования этого минерала, по

сравнению с другими карбонатами, является минимальной (-520,5 ккал). Все эти воды пересыщены по отношению к окислам и гидроокислам железа и сильно недосыщены по отношению к пириту (ИН пирита составляет -73,87 – -93,09). Следовательно, основными минералами источниками железа являются пороодообразующие силикаты (темноцветные) и алюмосиликаты, а также сульфиды, а концентраторами – гидроокислы и окислы железа. Все воды пересыщены кварцем (ИН 0,49 – 1,14) и халцедоном (0 – 0,65). В сравнении с водами $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (Ca-Mg) типа натриевые воды более сильно пересыщены ко всем глинистым минералам: ИН иллита находится в диапазоне значений 0,35 – 14,23, а ИН каолинита 1,17 – 8,04.

Таблица 3. Рассчитанные индексы насыщения для холодных углекислых вод северо-востока Азии

Место отбора проб	Ручей Иванов ключ	Нижние Лужки	Гонжинское	Удаляньчи	Шмаковка	Мухен (пластово-поровые воды)	Фадеевское	Мухен (трещинные воды)	Ласточка	Малкинские
тип вод по катионам	Ca-Mg	Ca-Mg				Ca	Na			
тип вод по анионам	HCO_3									$\text{HCO}_3\text{-Cl}$
Ионная сила	0,002	0,025	0,026	0,018	0,020	0,006	0,019	0,110	0,050	0,050
Альбит	-3,24	-1,24	-0,20	-1,48	-1,35	-4,98	-1,54	-3,12	1,89	2,51
Арагонит	-3,37	-1,08	-0,70	-0,62	-0,46	-2,74	-1,49	0,56	0,42	0,84
Барит	-	-1,51	-0,94	-0,78	-1,89	-0,77	-	-2,61	-	0,66
Кальцит	-3,21	-0,93	-0,54	-0,47	-0,31	-2,58	-1,33	0,72	0,58	0,99
Халцедон	0,33	0,46	0,94	0,53	0,72	0,26	0,25	0,00	0,56	0,65
Доломит	-6,80	-2,87	-1,22	-1,77	-0,79	-5,26	-2,23	1,19	1,06	1,64
Флюорит	-	-4,27	-	-	-0,93	-4,08	-	-	-3,50	-1,08
Гетит	7,89	4,46	-0,13	4,84	5,73	2,82	9,49	4,83	5,90	7,15
Гипс	-3,62	-4,06	-3,17	-2,57	-3,41	-3,32	-3,25	-3,55	-2,98	-2,51
Гематит	17,69	10,85	1,63	11,65	13,45	7,56	20,90	11,59	13,72	16,23
Пирит	-67,19	-72,39	-80,27	-65,49	-79,54	-62,00	-73,87	-93,09	-90,28	-86,65
Кварц	0,82	0,94	1,45	0,98	1,16	0,75	0,74	0,49	1,05	1,14
Сидерит	-2,99	0,36	-4,61	0,60	0,70	-0,84	0,81	-0,80	-0,03	1,70
Каолинит	4,55	5,95	5,47	5,47	5,01	4,85	6,51	-1,17	8,04	7,38
Смектит	1,83	3,94	4,96	4,65	4,25	2,65	5,83	-3,46	7,78	7,18
КПШ	-2,05	-0,05	1,74	0,67	-0,31	-3,67	-0,67	-2,26	3,51	3,58
Анортит	-7,84	-4,92	-5,45	-3,95	-5,19	-11,06	-4,95	-10,26	-0,83	-1,30
Иллит	-	8,78	9,09	8,97	7,14	1,20	-	0,35	14,23	13,47
Гидроокислы железа	-	-0,87	-5,14	-0,78	0,02	-2,39	-	0,60	0,69	1,85

Химический состав изученных углекислых минеральных вод, а также минералогия и геохимия водовмещающих пород показывают, что химический состав минеральных вод формируется в результате происходящих одновременно двух противоположных процессов: растворения (или выщелачивания) водовмещающих пород при активном влиянии на скорость и интенсивность реакции углекислого газа и осаждения новообразованных (вторичных) минеральных фаз из водного раствора. Анионный состав этих углекислых вод определяется, главным образом, реакцией воды с углекислым газом. Все остальные

анионы, присутствуют, в данном типе вод, в подчиненном количестве и определяются составом водовмещающих пород.

Катионный состав воды определяется суммой реакций выщелачивания исходных горных пород и формирования вторичных минералов.

Детальное изучение вторичных гипергенных минералов полностью подтвердило результаты термодинамических расчетов: на месте разгрузки вод, пересыщенных по отношению к карбонатным породам (и/или гидроокислам железа) наблюдаются травертины (и/или гидроокислы железа). На месторождении Мухен (Приморская провинция) практически повсеместно породы, взаимодействующие с водой, осветлены, карбонатизированы, каолинизированы, реже ожелезнены (Харитонов и др., 2008). По трещинам развивается кварц, карбонаты, сульфиды, стенки трещин каолинизованы. На месторождении Нижние Лужки водовмещающие породы (туфы), взаимодействовавшие с водой сильно изменены, частично переработаны в иллит-каолинитовый агрегат (рис. 6). Вулканическое стекло туфов часто замещено иллитом, смектитом, каолинитом и карбонатами. Было зафиксировано вторичное ожелезнение пород на глубину до 30 м (Харитонов и др., 2011). На месторождении Горноводное в водовмещающих породах были определены вторичные железосодержащие карбонаты, кварц и смектит (Харитонов, Челноков, 2011). На месторождении Ласточка даже при визуальном осмотре водовмещающих пород видны трещины, заполненные вторичным карбонатом. Для многих месторождений (Нижние Лужки, Шмаковка) характерны зерна новообразованного альбита.

Калиевые полевые шпаты во всех исследованных водовмещающих породах практически не изменены, в отличие от плагиоклазов. Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, проведенных Ласага (Lasaga, 1984) и показавших, что альбит растворяется в 6,5 раз быстрее, чем ортоклаз и в 425 раз быстрее, чем кварц. На месторождении Ласточка (Kharitonova et al., 2006) обнаружены зоны с полностью трансформированным альбитом – детальные исследования данных участков показали, что новообразованным минералом является каолинит (Al_2O_3 до 36 вес.%, SiO_2 до 45 вес.%). Глинистые минералы (иллит и каолинит) формируются в поровых пространствах, на стыке зерен. Формы их частиц свидетельствуют об их аутигенности.

Соотношение вода-порода оказывает основное влияние на ассоциацию вторичных гипергенных минералов (Рыженко и др., 2000): при равном соотношении вода-порода образуются карбонатные минералы и альбит, а при значительном преобладании водной фазы – глинистые минералы (каолинит, иллит).

Минерализация углекислых минеральных вод территории (рис. 2), главным образом, зависит не столько от поступления в водный раствор основных катионов, но, в большей степени, от внедрения в воду углекислого газа, который, растворяясь, способствует увеличению содержания гидрокарбонат-иона в воде согласно реакции: $H_2O + CO_2 = H^+ + HCO_3^-$.

На месторождении Фадеевское минерализация углекислых вод обусловлена, главным образом, поступлением в воду углекислого газа и, соответственно, увеличением содержания в воде HCO_3^- иона, поступление в воду основных

катионов очень незначительно и не превышает 400-600 мг/л (Харитонов и др., 2010).

Высокие концентрации в водах месторождений Ласточка, Малкинское, Мухен, Горноводное и др. щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремния и железа свидетельствуют об активном растворении водовмещающих пород. Расчет индексов насыщения (табл. 4) показывает, что основными поставщиками элементов в любом типе исследованных водовмещающих пород являются основные пороодообразующие минералы (алюмосиликаты и темноцветные силикаты), несмотря на их низкую растворимость. Взаимодействие алюмосиликатов с водой приводит к образованию вторичных минералов, растворимость которых ниже первичных и, поэтому, водный раствор все время недосыщен по отношению к первичным алюмосиликатам. Наибольшая степень неравновесности наблюдается в системе вода – анортит, меньшая – в системе вода – альбит, и самая низкая отмечается в системе вода – калиевый полевой шпат.

При растворении алюмосиликатов при отсутствии в воде CO_2 pH раствора становится щелочным, так как образуются ионы OH^- (на примере анортита):

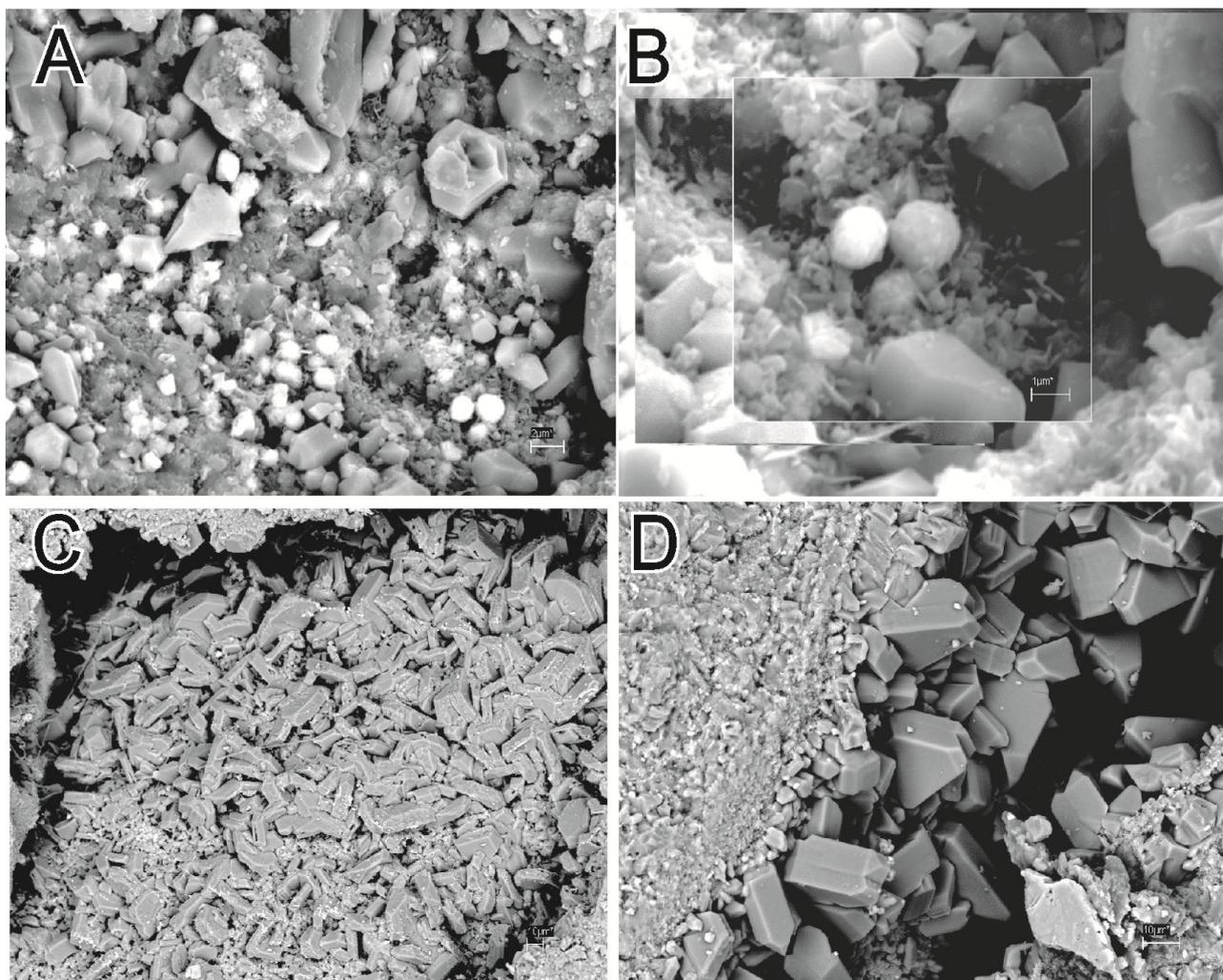


Рис. 6. Новообразованные минеральные фазы в измененных породах месторождения Нижние Лужки. А – общий вид образца, В – окислы железа, С и D – зерна альбита. Керн отобран с глубины не более 15 метров. Фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе CARL ZEISS, 50 XVP, серии EVO.



В случае присутствия в системе постоянного подтока CO_2 , образующаяся при реакции щелочность постоянно нейтрализуется, и происходит формирование подземных вод гидрокарбонатного типа с рН 6 – 7,5 (рис. 7). Следовательно, в системе вода – порода – CO_2 часть продуктов гидролиза все время участвует в реакции нейтрализации и вся система, соответственно, постоянно неравновесна. Процесс растворения первичных алюмосиликатов протекает, видимо, достаточно быстро, поскольку постоянное поступление CO_2 в воду обеспечивает неравновесное состояние системы и способствует сохранению разности химических потенциалов. Хорошо известно, что присутствие CO_2 в гидроминеральной системе усиливает процессы взаимодействия вода – порода особенно для низкотемпературных систем (Criaud & Fouillac, 1986; Greber 1994), а происходящее при этом увеличение общей минерализации подземных вод сдвигает соотношения главных ионов в сторону менее подвижных (Mg – Ca – Na).

Достижению равновесия воды с водовмещающими породами препятствует постоянный подток CO_2 газа, при этом чем ниже минерализация вод и чем ниже у них рН, тем больше неравновесность системы. Очевидно, что наибольшая неравновесность характерна для метеорных вод, затем следуют болотные воды и поверхностные воды региона, затем – подземные углекислые кальциево-магниевые воды месторождений Мухен, Шмаковка, Удалянци, Фадеевское, Гонжинское, Горноводное, Ласточка и Нижние Лужки. Наименее неравновесными являются высокоминерализованные воды натриевого типа месторождения Мухен, однако, и в этом случае система – вода – водовмещающая порода – CO_2 далека от насыщения.

Таким образом, в любых гидрогеологических условиях система первичные алюмосиликаты – подземные воды является неравновесной, что определяет постоянное выщелачивание исходных водовмещающих пород с образованием вторичных минералов, которые равновесны с водным раствором. В случае присутствия в системе постоянного подтока CO_2 неравновесность системы увеличивается, а также увеличивается скорость и интенсивность выщелачивания водовмещающих пород.

При достаточно продолжительном взаимодействии водного раствора с породой происходит насыщение воды карбонатными минералами и карбонаты (в первую очередь кальцит) начинают осаждаться из раствора, тем самым способствуя сохранению неравновесного состояния системы. Насыщение вод карбонатами определяется, главным образом, не литологическим составом пород, а временем их взаимодействия с водным раствором. В соответствии с утверждениями С.Л.Шварцева (1998), на определенном этапе эволюции водного раствора, в случае достижения минерализации воды 0,6 г/л и рН 7,4, подземные воды насыщаются карбонатом при взаимодействии с любым типом алюмосиликатных пород. В случае углекислых минеральных вод северо-востока Азии, наблюдается похожая картина, однако насыщение вод кальцитом происходит чуть позже, при минерализации вод в районе 1000 – 1200 мг/л. Такое незначительное несоответствие вызвано, вероятно, расхождением в расчетах ИН кальцита.

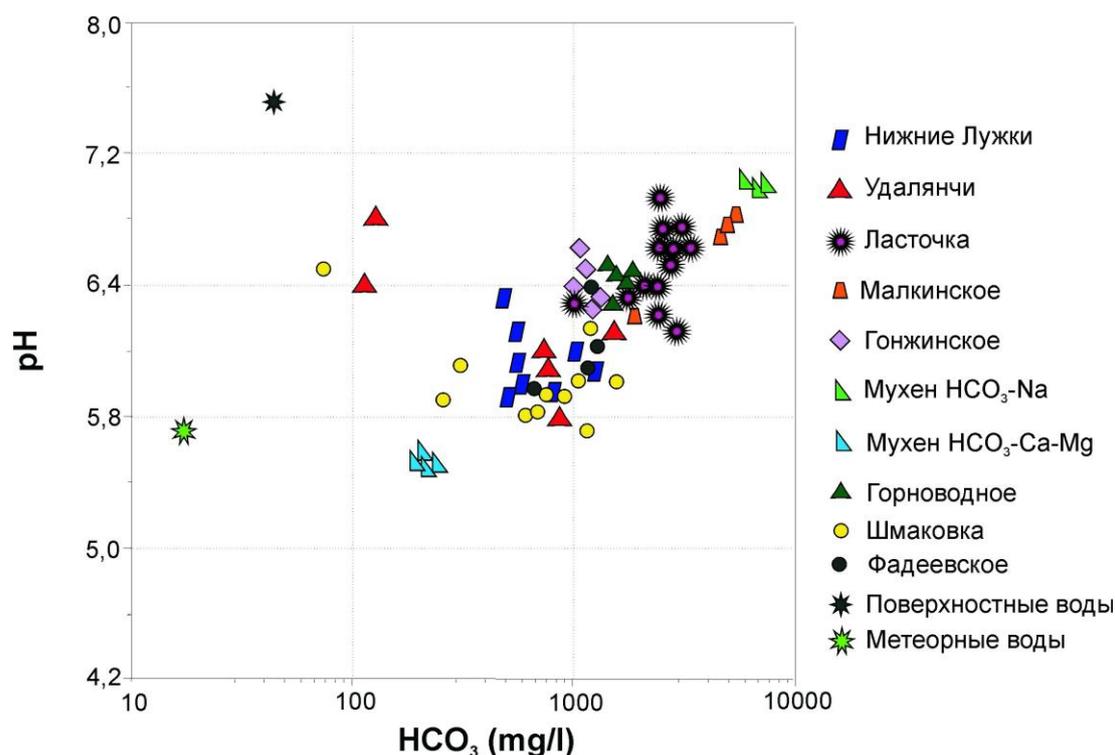


Рис. 7. Связь pH углекислых минеральных вод с содержанием в воде гидрокарбоната (мг/л).

Выделено две стадии формирования катионного состава углекислых минеральных вод северо-востока Азии:

1. Углекислые минеральные воды недосыщены по отношению к карбонатным минералам.

На данной стадии находится большинство исследованных минеральных вод (рис. 8), а именно месторождения Нижние Лужки, Удалянчи, Гонжинское, Мухен (Ca-Mg-HCO₃ воды), Горноводное, Шмаковка, Фадеевское. Воды данных месторождений принадлежат к гидрокарбонатным кальциево-магниевым (кальциево-натриевым) водам с относительно низкой минерализацией (до 2 г/л).

2. Углекислые минеральные воды равновесны либо пересыщены по отношению к карбонатным минералам.

На данной стадии находятся воды трех изученных месторождений: Ласточка, Мухен (гидрокарбонатные натриевые воды) и Малкинское (рис. 8). Воды месторождений принадлежат к гидрокарбонатным натриево-кальциевым водам с достаточно высокой минерализацией (3–14 г/л).

Месторождение Мухен (Приморская провинция) является уникальным, поскольку в его пределах происходит формирование углекислых минеральных вод обеих стадий. Месторождение Мухен относится к очаговому типу и важную роль в его формировании играет практически непроницаемый базальтовый покров – распространенный по всей площади. Покров является барьером на пути к поверхности как воды так и газа, и создает гидродинамические и геохимические условия для формирования двух разных типов вод. Метеорные и инфильтрационные воды с краевых частей месторождения просачиваются вглубь (более 150 м), где встречаются с углекислотой, поступающей по ослабленным

зонам, разломам и начинают подниматься вверх. Основным направлением движения (разгрузки) этих вод является вертикальное (восходящее), а второстепенным направлением – горизонтальное, по коре выветривания, к более проницаемым «фильтрационным окнам» в олигоценово-миоценовых отложениях. В процессе движения (миграции) насыщенные углекислотой воды в значительной мере изменяют свой состав.

Породы коры выветривания (содержащие трещинно-пластовые воды), обладая повышенными коллекторскими свойствами по сравнению с трещиноватыми, накапливают больший объем углекислых минеральных вод. Из коры выветривания (мезозойских пород) при определенных условиях (разность пластовых давлений) происходит фильтрация (скрытая разгрузка) углекислых минеральных вод в межпластовые олигоцен-миоценовые отложения. Изменение химического состава межпластовых поровых вод, происходящее от смешения их с внедряющимися снизу минеральными, сравнительно невелико. В пределах месторождения минерализация межпластовых поровых вод составляет 0,4 – 1,7 г/л, тогда как обычная минерализация пресных вод этого комплекса 0,1 – 0,2 г/л, а минерализация внедряющихся вод 8,0 – 15,0 г/л. Вероятно, удельный объем трещинных минеральных вод, поступающих при разгрузке в водоносный комплекс олигоцен-миоценовых отложений, незначителен.

Термодинамические расчеты показывают, что оба исследуемых типа минеральных вод неравновесны с первичными минералами, но находятся в равновесии с глинистыми минералами. При этом, гидрокарбонатные кальциевые магниевые воды еще концентрируют кальций в воде за счет растворения кальцийсодержащих минералов водовмещающих пород, гидрокарбонатные натриевые воды, наоборот, уже прошли карбонатный барьер и пересыщены всеми

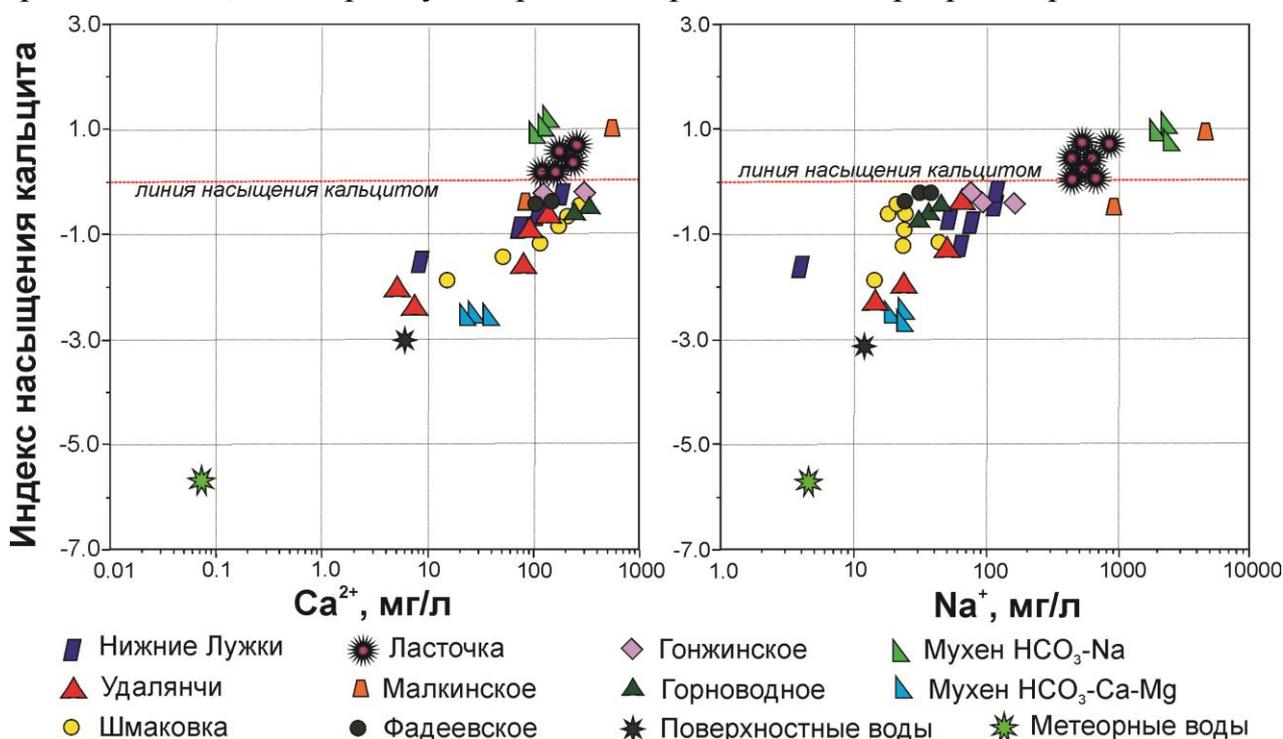


Рис. 8. Зависимость индекса насыщения кальцита в углекислых минеральных водах месторождений северо-востока Азии от содержания в них кальция и натрия. - 27 -

карбонатными минералами. Следовательно, кальций не накапливается в этом типе вод, а выводится из раствора и осаждается в виде карбонатов, в то же время натрий накапливается в растворе, выщелачиваясь из первичных алюмосиликатов. Причем присутствие постоянного градиента по CO_2 обеспечивает поступление в воду значительных концентраций этого элемента, поскольку из уравнения реакции растворения альбита в присутствии CO_2 очевидно, что концентрация Na^+ в растворе прямо пропорциональна давлению газа в системе. Кремнезем удаляется из воды путем осаждения вторичного кварца, который заполняет трещины водовмещающих пород.

Сравнение данных по расчету индексов насыщения с минеральным составом водовмещающих пород показало их соответствие друг другу. Вторичные изменения базальтов выражены в замещении оливина и стекла основной массы идидингситом и глинистыми минералами (Мартынов, 1999). На диаграммах стабильности минералов, изученные воды располагаются в поле стабильности следующих минералов: поверхностные и гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды – каолинита, а гидрокарбонатные натриевые воды – монтмориллонита.

Таким образом, на начальном этапе взаимодействия воды с горными породами катионный состав воды контролируется составом исходных пород, однако при дальнейшем взаимодействии воды с породами гидрогеохимический тип воды определяется только временем и интенсивностью взаимодействия воды с породами. Сначала раствор насыщается по отношению к кремнезему, каолиниту и смектиту при образовании которых происходит связывание алюминия, кремния и частично подвижных катионов и формируется кальциевый (кальциево-магниевый) тип вод. На определенном этапе эволюции вод происходит насыщение вод карбонатными минералами и с этого момента происходит преимущественное концентрирование натрия, а не кальция и, соответственно, формирование натриевых вод.

Четвертое защищаемое положение. В зоне активного водообмена происходит интенсивное концентрирование редкоземельных элементов в подземных водах, вызванное процессами их выщелачивания из первичных минеральных фаз и последующего перераспределения между гипергенными минералами и раствором. Характер распределения редкоземельных элементов в природных водах наследует распределение редкоземельных элементов в породах зоны их питания, в то время как их абсолютные содержания обусловлены минеральными формами нахождения редкоземельных элементов в породах (минералах), временем циркуляции вод и интенсивностью их взаимодействия с вмещающими породами.

Для полной характеристики поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах северо-востока Азии были исследованы содержание и распределения РЗЭ и иттрия в главных поверхностных водотоках трех провинций распространения холодных углекислых минеральных вод, а также во всех типах подземных вод региона: пресных, углекислых, термальных и соленых. Также были рассчитаны неорганические формы миграции РЗЭ.

Поверхностные воды.

Содержание РЗЭ в поверхностных водах Приморской провинции лежит в пределах 0,014-1,007 мкг/л и сильно варьирует от реки к реке. Концентрация РЗЭ в водах контролируется рН воды и показывает хорошую зависимость от содержания в водах алюминия (рис. 9).

В водотоках Восточного Сихотэ-Алиня количество РЗЭ находится в относительно узких пределах и варьирует от 0,21 до 0,60 мкг/л. При этом наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Таежная, а наиболее низкие – для р. Минеральная. Во всех изученных водотоках выявлено преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Доля легких в общем составе РЗЭ колеблется от 74 до 82 %. Профили распределения РЗЭ в данных водах, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, довольно однотипны и сопоставимы между собой по конфигурации (рис. 10). Они имеют сложную выпуклую параболическую форму, с обогащением РЗЭ в области неодима – тербия и гадолиния. Показатель соотношений La/Yb_n (от 0,44 до 0,72) отражает обогащение вод тяжелыми и деплетирование легкими РЗЭ. Все спектры имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* - -0,2 - -0,6$) и менее четко проявленную отрицательную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* - -0,03 - -0,08$). На всех спектрах отмечается нечетко выраженная положительная аномалия гольмия.

В реках водосбора Амурского и Уссурийского бассейнов содержание РЗЭ изменяется в относительно узких пределах, от 0,11 до 0,51 мкг/л. При этом наиболее высокие концентрации РЗЭ характерны для р. Пинканка, а наиболее низкие – для р. Петровка. Во всех водах изученных водотоков выявлено преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Доля легких в общем составе РЗЭ колеблется от 80 до 86 %, что в целом гораздо выше, чем для рек Восточно-Сихотэ-Алинской области. Профили распределения РЗЭ в этих водах, нормированные по

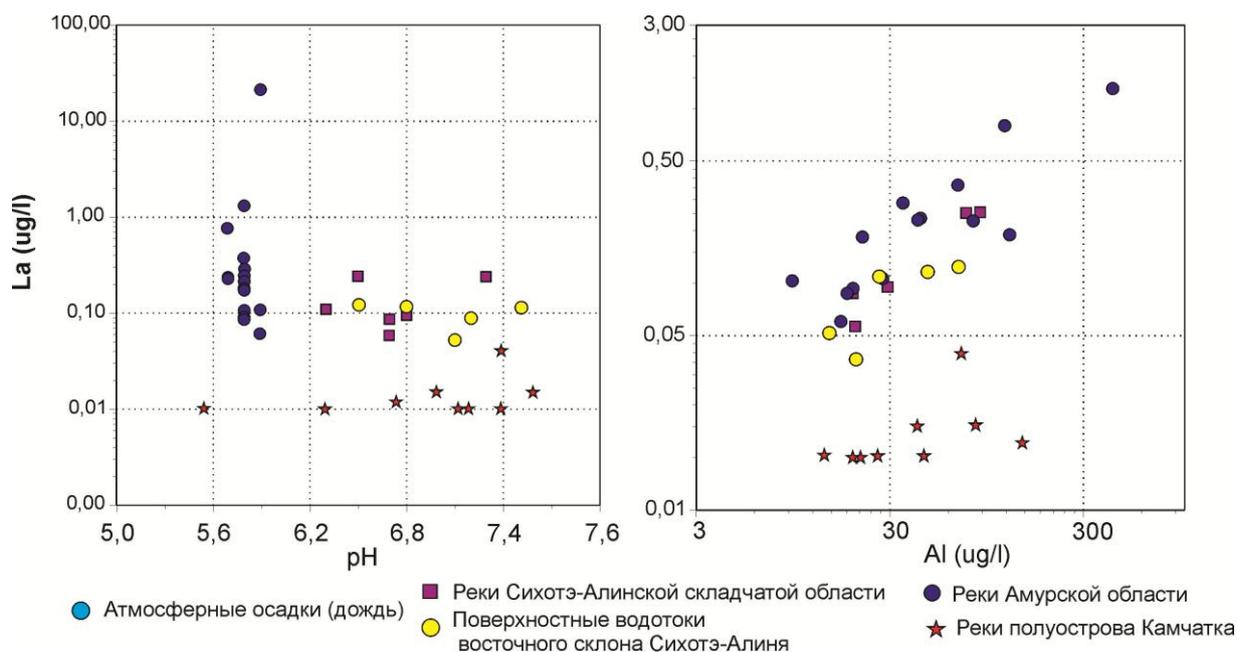


Рис. 9. Связь содержаний лантана в поверхностных водах Дальнего Востока России с рН и концентрацией алюминия.

отношению к северо-американскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются обогащением РЗЭ в области неодима – тербия, с максимальными значениями европия или гадолиния (рис. 10). Показатель соотношений La/Yb_n изменяется в весьма значительных пределах от 0,56 до 1,20, что отражает весьма неравномерный характер обогащения вод тяжелыми и легкими РЗЭ. Важной особенностью спектра распределения РЗЭ в этих водах является наличие четко выраженной отрицательной цериевой аномалии ($Ce/Ce^* - -0,14 - -0,31$) и положительной аномалии по гольмию ($Ho/Ho^* - 0,02-0,18$).

В отличие от рек водосбора Восточного Сихотэ-Алиня спектры распределений РЗЭ вод водосбора Амурского и Уссурийского заливов характеризуются наличием положительной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* - 0,06-0,18$). При этом следует отметить, что для рассматриваемых вод выделяется два типа европиевых аномалий: явно проявленные, с показателем $Eu/Eu^* - 0,16-0,18$; и относительно слабо выраженные ($Eu/Eu^* - 0,06-0,09$). В спектрах последних отмечается превышение нормированных значений гадолиния над европием.

Характер распределения РЗЭ для поверхностных водотоков водосбора оз.Ханка изучен на примере малых рек, расположенных в пределах центральной части Западно-Приморской равнины - Приханкайской низменности, на отрезке от г. Уссурийска до пос. Хороль. Реки имеют равнинный характер, малую степень водообмена и относительно высокую общую минерализацию (>100 мг/л). Водные среды подвержены значительной антропогенной нагрузке. Содержание растворенных форм РЗЭ в водах изученных водотоков изменяется в весьма

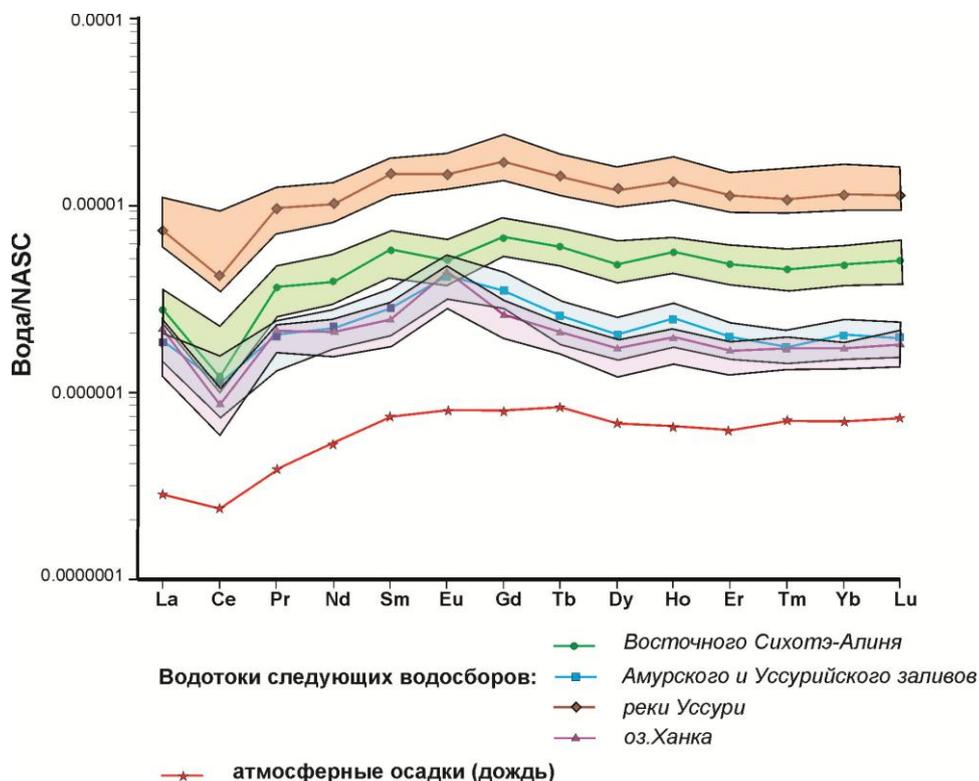


Рис. 10. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водах поверхностных водотоков различных водосборов Сихотэ-Алинской складчатой области, нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC).

широких пределах, от 0,04 до 0,51 мкг/л. Во всех водах выявлено преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Доля легких РЗЭ в общем составе колеблется от 80 до 88 %, что в целом сопоставимо с реками водосбора Амурского и Уссурийского заливов.

Профили распределения РЗЭ в водах водотоков водосбора оз.Ханка, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, хотя по конфигурации близки между собой, но отчетливо могут быть разделены на два типа по характеру фракционирования РЗЭ. Для вод с высокими концентрациями РЗЭ характерен пологий профиль распределения РЗЭ (рис. 10) и обогащение их легкими РЗЭ ($La/Yb_n - 1,31-1,81$). Они имеют как положительную, так и отрицательную европиевую аномалию. Для вод с низкими концентрациями РЗЭ профили распределения РЗЭ, нормализованные к северо-американскому сланцу, характеризуется увеличением тяжелых РЗЭ ($La/Yb_n - 0,45 - 0,57$). Для них характерен ярко выраженный европиевый пик ($Eu/Eu^* - 0,26 - 0,35$) и четко выраженная отрицательная цериевая аномалия ($Ce/Ce^* - -0,30 - -0,46$).

В водотоках водосбора реки Уссури обнаружены значительные концентрации РЗЭ – от 0,169 до 1,007 мкг/л. Характерно преобладание концентраций легких РЗЭ над тяжелыми. Доля легких РЗЭ колеблется от 77 до 81 % что хорошо соотносится с данными В.А.Чудаевой (Чудаева, 2002). Профили распределения РЗЭ в водах рассмотренных водотоков, нормированные по отношению к NASC, имеют пологую выпуклую форму, с обогащением РЗЭ в области неодима – тербия. Показатель соотношений La/Yb_n (от 0,49 до 0,71) отражает обогащение вод тяжелыми РЗЭ.

Общее содержание всех растворенных форм РЗЭ в водотоках Забайкальской провинции невелико и находится в диапазоне значений 0,4–1,1 мкг/л. Исключение составляют три реки: Архара, Ольдой и Хайкта, где содержание всех РЗЭ_{раств.} многократно увеличено и соответствует 4,18, 5,78 и 77,92 микрограммов на литр соответственно.

Для всех исследованных рек характерно преобладание легких РЗЭ на тяжелыми РЗЭ, доля легких РЗЭ в общем количестве РЗЭ составляет 82 – 92 %. Профили распределения РЗЭ в водах водотоков Буреинского массива, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются резким преобладание легких РЗЭ в сравнении с тяжелыми (рис. 11). Показатель соотношений La/Yb_n изменяется в весьма значительных пределах от 0,56 до 2,20, что отражает весьма неравномерный характер обогащение вод тяжелыми и легкими РЗЭ.

Важной особенностью спектра распределения РЗЭ в этих водах является наличие четко выраженной отрицательной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* - -0,014 - -0,188$) и положительных аномалий по гадолинию ($Gd/Gd^* -0,002 - 0,124$) и гольмию ($Ho/Ho^* -0,029 - 0,084$).

Надежной зависимости между содержанием РЗЭ в водах и рН раствора не прослеживается, однако наблюдается отчетливая корреляционная зависимость от содержания алюминия (рис. 9), что свидетельствует о поступлении РЗЭ в воды в процессе выщелачивания алюмосиликатов водовмещающих пород. Не удалось

также установить никаких корреляционных зависимостей между содержаниями железа, марганца и РЗЭ в водах.

Элементы редкоземельной группы в поверхностных водотоках Камчатской провинции имеют очень низкие значения, ниже уровня обнаружения. Известны только значения лантана, концентрации которого составляют сотые доли микрограмм на литр- 0,001– 0,0015 мкг/л (Чудаева, 2002). Более высокие значения лантана были определены в реках Долины гейзеров и вулкана Кихпинич, максимальное значение La (15 мкг/л) было определено в верховьях ручья Кислый (Чудаева, 2002). Обнаружена отчетливая корреляционная связь (рис. 9) между содержанием в водах алюминия и лантана, которая свидетельствует о поступлении La в воды при разложении алюмосиликатов водовмещающих пород. Похожие тренды алюминия и лантана обнаруживаются для термальных подземных вод Камчатки (Чудаева, 2002).

Для расчета форм миграции РЗЭ был использован подход, детально описанный в работе Джоханессона с соавторами (Johannesson et al., 1996). Важно отметить, что данный подход не требует ввода концентраций РЗЭ, потому что комплексообразование редкоземельных элементов в природных водах происходит в соответствии с комплексообразованием основных металлов, т.е. контролируется константой стабильности лигандов и металлов (Millero, 1992; Bruno, 1997). Свободные неорганические концентрации лигандов, используемых при моделировании форм миграции (например, $[\text{CO}_3^{2-}]\text{F}$, $[\text{SO}_4^{2-}]\text{F}$), были вычислены из основного состава раствора воды с использованием компьютерной программы PHREEQE.

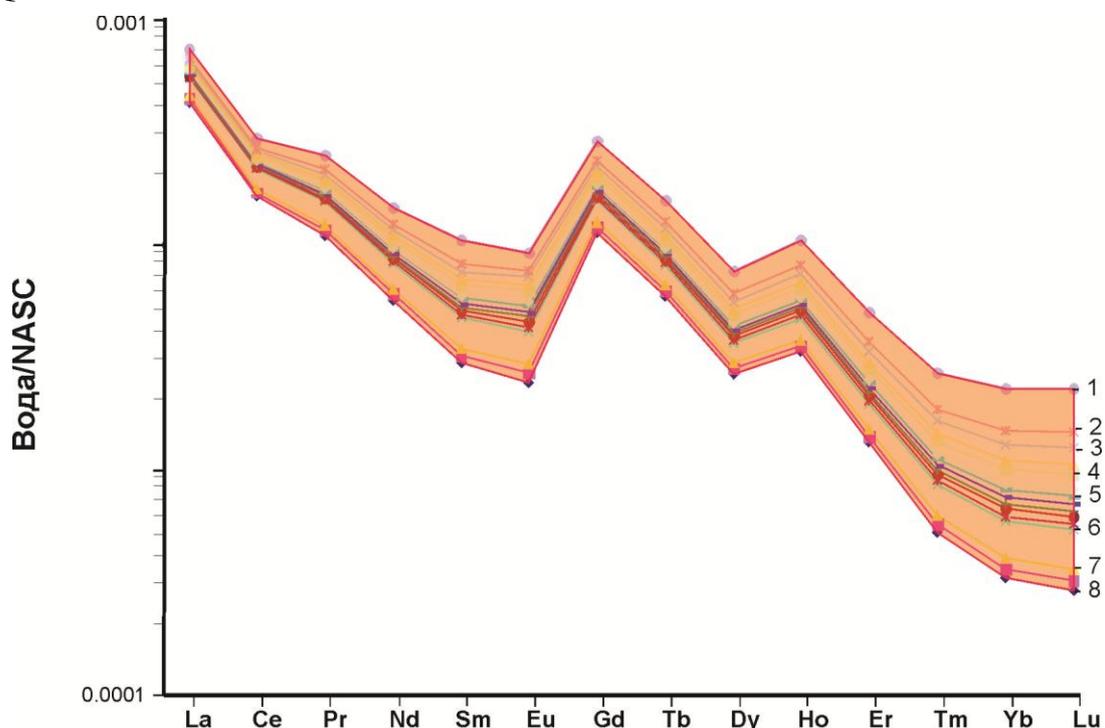


Рис 11. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в водах поверхностных водотоков Буреинского массива нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC). Цифрами обозначены реки: 1 – Архара; 2 – Буряя; 3 – Толь; 4 – Зей; 5 – Амур; 6 – Керак; 7 – Большая Маладан; 8 – Хайкта.

Кроме того, для проверки правильности расчетов был использован программный комплекс Селектор-Windows (Чудненко, Карпов, 2003). Для расчета использовалась база термодинамических данных SUPCRT 2007, в которой находятся термодинамические параметры для всех РЗЭ. Для удобства сравнения с уже опубликованными данными (Shand et al., 2005; Kharitonova, 2009) и упрощения подачи результатов моделирования, лантан использовался для характеристики легких РЗЭ, гадолиний – средних РЗЭ и иттербий – тяжелых РЗЭ. В связи с отсутствием данных по содержаниям РЗЭ в поверхностных водах Камчатки, в них были рассчитаны только формы миграции лантана.

Оба способа расчета показали сходные результаты. Оказалось, что основной неорганической формой миграции РЗЭ в атмосферных осадках является форма металла (REE^+) – содержание данной формы находится в диапазоне значений 85,5 – 96,6 % от всех форм. Второй по распространенности является сульфатная форма ($REE[SO_4]^+$) у лантана и гадолиния и карбонатная $REE[CO_3]^+$ у иттербия. Отмечается тенденция к увеличению содержания комплексов с карбонат-ионом при движении в сторону более тяжелых РЗЭ.

В поверхностных водах Сихотэ-Алинской складчатой области самой распространенной формой миграции является форма карбонат иона $REE[CO_3]^+$, ее содержание колеблется от 89 до 99,15%. Причем, происходит обогащение при движении в сторону более тяжелых РЗЭ: у лантана форма $LaCO_3^+$ составляет 89%, у гадолиния – 96%, а у иттербия – 99%. Второй, по распространенности, формой миграции является форма металла REE^{3+} – 0,5 – 7,9 %. Третьей формой – сульфатная форма $REE[SO_4]^+$ в случае легких и средних РЗЭ, и в виде комплекса с фтором – для тяжелых РЗЭ.

В водах Буреинского массива (для расчета была выбрана река Амур) наблюдается другое распределение неорганических форм миграции РЗЭ: наиболее распространенной формой, как и в атмосферных осадках, является бескомплексная форма (REE^+) – 46,7 % для Yb^{3+} , 69,63% для Gd^{3+} и 80,76 для La^{3+} , второй по распространенности является форма с карбонат-ионом в случае гадолиния и иттербия, но сульфатная – в случае лантана.

Для поверхностных вод Камчатки формы миграции лантана отличаются от водотока к водотоку. Так на реке Водопадная наиболее распространенной формой миграции является La^{3+} (76%), а в реке Ближняя и ручье Медвежьем $La[CO_3]^+$ (85% и 91% соответственно). Данные различия вызваны, в первую очередь, различием в рН вод, а во вторых – в геохимическом типе воды.

Увеличение комплексообразования в сторону более тяжелых РЗЭ вызвано химическими свойствами группы: тяжелые РЗЭ более легко формируют сильные комплексы и удерживаются в растворе, в то время как легкие РЗЭ легко удаляются из воды адсорбируясь на взвешенных частицах, т.е. формируют коллоиды.

Подземные воды

Содержание и распределение РЗЭ и Y в пресных подземных водах было рассмотрено на примере проявлений вод, локализованных в южной части Дальневосточного региона. Анализ полученных результатов свидетельствует, что содержание РЗЭ во всех пресных подземных водах низкое и составляет 0,3-1 мкг/л

(табл.5), что сопоставимо с содержанием РЗЭ в поверхностных водах. Однако, в отличие от поверхностных вод региона, пресные подземные воды характеризуются преобладанием тяжелых РЗЭ над легкими РЗЭ, доля тяжелых РЗЭ в общем количестве РЗЭ составляет 52-62 %. Отношение La^*/Yb^* находится в диапазоне 0,01-0,1, что также указывает на преобладание тяжелых РЗЭ над легкими. Характерной отличительной чертой пресных вод является наличие отрицательной цериевой (Ce/Ce^* варьирует от -0,01 до -0,1) и положительной европиевой (значение Eu/Eu^* находится в диапазоне 0,03 – 0,7) аномалий. Профили распределения РЗЭ в пресных водах, нормированные по отношению к северо-американскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются ярко выраженной положительной аномалией европия и отрицательной церия (рис. 12).

Содержание и распределение РЗЭ в углекислых водах региона было рассмотрено на шести месторождениях: Нижние Лужки, Горноводное, Ласточка, Фадеевское, Мухен и Гонжинское. Концентрации РЗЭ в углекислых гидрокарбонатных водах рассматриваемых месторождений колеблются в весьма широких пределах, от 0,36 до 25 мкг/л (табл. 5). Наиболее низкие содержания РЗЭ характерны для минеральных вод месторождений Горноводное и Фадеевское, а наиболее высокие – для месторождения Нижние Лужки. В целом, уровень концентрации РЗЭ в минеральных водах значительно выше для месторождений, локализованных в вулканогенных толщах, чем в осадочных комплексах. Эти данные в определенной мере отражают существенную роль водовмещающих пород зоны гипергенеза на уровень концентрации в воде РЗЭ, хотя несомненно, что накопление РЗЭ в водных средах определяются и другими факторами, в том числе и скоростью водообмена в системе вода-порода.

По соотношению в водах тяжелых и легких РЗЭ все исследованные углекислые воды можно разделить на две группы: воды с преобладанием тяжелых РЗЭ и воды с преобладанием легких РЗЭ. К первой группе относятся три месторождения: Ласточка, Фадеевское и Горноводное. Доля тяжелых РЗЭ различается от месторождения к месторождению и лежит в диапазоне 32 – 82 %. Наиболее обогащены тяжелыми РЗЭ минеральные воды месторождения Горноводное и Ласточка. Ко второй группе относятся воды месторождений Нижние Лужки, Гонжинское и Мухен. Доля легких РЗЭ в них также варьирует в зависимости от месторождения и составляет 59-74 %. Самое высокое значение легких РЗЭ (67 – 69%) было зафиксировано в водах месторождения Нижние Лужки.

Профили распределений РЗЭ для минеральных вод различных месторождений, нормализованных к северо-американскому сланцу, имеют относительно сглаженный пологий вид, с подъемом кривой в область тяжелых РЗЭ, и характеризуют ярко выраженное фракционирование легких и тяжелых РЗЭ. При этом для минеральных вод каждого месторождения отмечаются определенные специфические особенности распределения РЗЭ, указывающие на определенные особенности накопления РЗЭ в водной среде при формировании минеральных вод.

Таблица 4. Содержание редкоземельных элементов в подземных водах северо-востока Азии (мкг/л)

Место отбора пробы	Дата отбора	Химический состав вод	pH	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE
ПРЕСНЫЕ ВОДЫ																				
м.Ласточка*	2002	HCO ₃ -Ca-Mg	6,5	0,081	0,094	0,01	-	0,118	0,105	0,07	-	0,136	0,016	0,188	-	0,173	0,02	1,01	0,3	0,71
Надеждинская*	1994		6,6	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,015	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,29	0,11	0,18
Чистоводное*	1994		6,7	0,02	0,07	0,02	0,03	0,02	0,015	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,34	0,16	0,18
ХОЛОДНЫЕ УГЛЕКИСЛЫЕ ВОДЫ																				
Нижние Лужки	2008	HCO ₃ -Ca-Mg	5,7	4,05	6,86	0,87	3,82	1,13	0,15	1,84	0,32	2,15	0,53	1,48	0,22	1,36	0,22	25	16,88	8,12
	2009		5,9	3,987	6,595	0,855	3,953	1,07	0,151	1,817	0,327	2,173	0,511	1,513	0,213	1,315	0,216	24,7	16,61	8,09
	2010		6,3	3,3	5,611	0,696	3,349	0,852	0,124	1,457	0,245	1,725	0,378	1,147	0,151	0,995	0,149	20,18	13,93	6,25
Горноводное	2008	HCO ₃ -Ca-Mg	6	0,217	0,461	0,079	0,486	0,297	0,133	0,892	0,225	1,914	0,548	1,751	0,297	2,033	0,332	9,66	1,67	7,99
	2009		6,2	0,236	0,497	0,085	0,501	0,304	0,143	0,892	0,236	2,01	0,54	1,81	0,292	1,983	0,325	9,85	1,77	8,09
	2010		6,1	0,149	0,351	0,056	0,346	0,19	0,087	0,564	0,147	1,362	0,351	1,228	0,185	1,362	0,205	6,58	1,18	5,41
Ласточка	2005*	HCO ₃ -Na	6,1	0,131	0,184	0,024	0,149	0,07	0,032	0,154	0,023	0,185	0,049	0,153	0,02	0,136	0,021	1,33	0,59	0,74
	2007		6,1	0,17	0,27	0,03	0,19	0,9	0,96	0,13	0,02	0,2	0,05	0,18	0,02	0,13	0,03	6,28	0,52	0,76
	2008		6,3	0,04	0,01	0,002	0,09	0,031	0,16	0,07	0,001	0,13	0,013	0,18	0,001	0,16	0,02	0,91	0,33	0,57
	2009		6,3	0,139	0,135	0,021	0,119	0,067	0,013	0,196	0,037	0,296	0,08	0,252	0,036	0,216	0,038	1,64	0,49	1,15
Фадеевское	2007	HCO ₃ -Ca	6,1	0,044	0,135	0,023	0,126	0,037	0,009	0,063	0,01	0,072	0,016	0,048	0,006	0,039	0,006	0,63	0,37	0,26
	2008		6	0,028	0,075	0,013	0,078	0,032	0,012	0,075	0,015	0,1	0,024	0,069	0,009	0,056	0,009	0,6	0,24	0,36
	2009		6,1	0,035	0,092	0,015	0,083	0,032	0,012	0,072	0,014	0,094	0,023	0,066	0,009	0,054	0,008	0,61	0,27	0,34
Мухен	2002	HCO ₃ -Ca-Mg	5,4	0,345	0,434	0,087	0,487	0,133	0,127	0,179	0,21	0,213	0,032	0,24	0,001	0,221	0,027	2,52	1,61	0,91
	2002	HCO ₃ -Na	7,2	0,025	0,02	0,001	0,082	0,025	0,093	0,049	0,001	0,103	0,008	0,16	0,001	0,148	0,013	0,71	0,23	0,48
Гонжинское	2011	HCO ₃ -Ca-Mg	6,6	0,057	0,122	0,015	0,058	0,014	0,026	0,016	0,002	0,015	0,004	0,012	0,002	0,012	0,002	0,36	0,26	0,09
ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ																				
ист.Кхуцин	2010	HCO ₃ -SO ₄ -Na	8,5	0,007	0,016	0,002	0,007	0,002	-	0,002	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,04	0,03	0,01
ист.Чистоводное	2010		8,9	0,013	0,016	0,004	0,016	0,004	0	0,004	0,001	0,004	0,001	0,003	0	0,003	0	0,07	0,05	0,02
ист.Баный	2010		8,8	0,004	0,007	0,001	0,005	0,001	0,0001	0,001	0	0,001	0	0,001	0	0,001	0	0,02	0,02	0
ист.Горячий ключ	2010		9,1	0,008	0,018	0,002	0,01	0,003	0,0001	0,004	0,001	0,005	0,001	0,003	0	0,002	0	0,06	0,04	0,02
ист.Святая Елена	2010		8,98	0,008	0,009	0,003	0,012	0,003	0,0001	0,003	0,0001	0,002	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0	0,04	0,03	0,01
СОЛЕННЫЕ ВОДЫ																				
Речица	2010	Cl-Ca-Na	6,8	0,21	0,154	0,026	0,084	0,036	0,061	0,031	0,004	0,015	0,004	0,003	0,004	0,01	0,004	0,65	0,51	0,14
	2011		6,9	0,22	0,263	0,027	0,151	0,055	0,067	0,057	0,005	0,023	0,009	0,021	0,005	0,018	0,004	0,92	0,71	0,21
Лотос	1996*	HCO ₃ -Ca	6,3	0,02	0,03	0,02	0,02	0,08	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,34	0,17	0,17
	2010		6,4	0,018	0,031	0,006	0,024	0,005	0,001	0,006	0,001	0,005	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,11	0,08	0,02

* - данные О.В.Чудаева (2003)

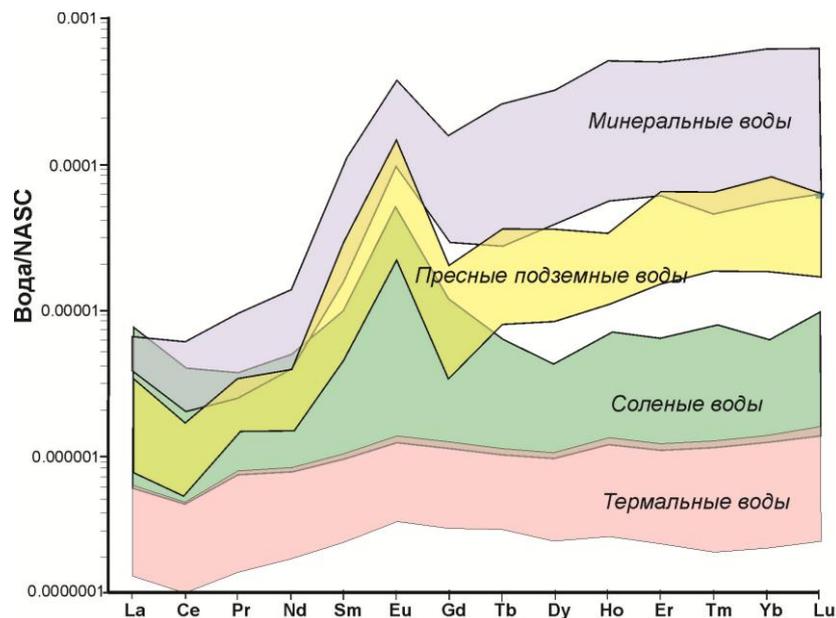


Рис. 12. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в подземных водах северо-востока Азии.

Для минеральных вод месторождения Ласточка характерен ярко дифференцированный сложный профиль распределения РЗЭ ($La/Yb_n - 0,02-0,13$), где фиксируется ярко проявленная положительная аномалия европия ($Eu/Eu^* - 1,15$) и менее четко выраженная отрицательная аномалия церия ($Ce/Ce^* - -1,66$). Природа положительной европиевой аномалии в минеральных водах данного месторождения во многом неясна, поскольку водовмещающие измененные осадочные породы зоны гипергенеза в значительной степени обеднены данным элементом.

В соответствии с результатами исследований ряда авторов (Nelson et al., 2004) положительная европиевая аномалия в воде может являться следствием двух процессов: либо присутствием в водовмещающих породах минеральных фаз, обогащенных данным элементом, либо более восстановительной обстановкой формирования вод. Проведенные детальные минералогические исследования водовмещающих пород данного месторождения не выявили самостоятельных минеральных форм концентрирующих Eu. Поэтому предполагается, что возникновение положительной европиевой аномалии в спектре минеральных вод данного месторождения, вероятней всего, определяется сильным растворением альбита в процессе взаимодействия вода-порода и перевода европия в водную фазу (Челноков, Харитонов, 2008).

Спектр распределения РЗЭ в минеральных водах месторождения Фадеевское имеет простой пологий вид с ярко выраженным фракционированием легких и тяжелых РЗЭ ($La^*/Yb^* - 0,04 - 0,11$). Отмечается наличие незначительной положительной аномалии гольмия. Для минеральных вод месторождений, локализованных в вулканогенных породах, характер распределений РЗЭ в существенной мере остается аналогичным и характеризуется постепенным накоплением РЗЭ в ряду от легких к тяжелым. Спектр распределения РЗЭ в

минеральных водах месторождения Горноводное по своей форме довольно близок к спектру минеральных вод Фадеевского месторождения, но очень сильно дифференцирован (La^*/Yb^* – менее 0,01). Он характеризуется наличием отрицательной цериевой аномалии (Ce/Ce^* – -0,6 – -1).

Профиль распределения РЗЭ для минеральных вод месторождения Нижние Лужки имеет более сложный вид и менее дифференцирован (La^*/Yb^* – 0,29-0,32). В составе профиля отчетливо фиксируется отрицательная европиевая аномалия (Eu/Eu^* – -0,3) и менее выраженная отрицательная цериевая аномалия (Ce/Ce^* – -0,1 – -0,8).

Месторождение Гонжинское характеризуется очень низкими значениями всех РЗЭ (до 0,4 мкг/л) в сравнении с другими углекислыми водами региона, а также обогащением легкими РЗЭ. Содержание легких РЗЭ в водах месторождения Гонжинское составляет 74,4% по отношению к тяжелым. На спектре распределения РЗЭ по отношению к северо-американскому сланцу отчетливо выделяется положительная аномалия европия и прослеживается тенденция к накоплению тяжелых РЗЭ.

На месторождении Мухен данные о концентрациях РЗЭ были получены как в фильтрованных так и не фильтрованных образцах подземных и поверхностных вод (Тчеркаиа et al., 2004). Анализ данных показал, что концентрации РЗЭ в не фильтрованных образцах заметно выше, чем в фильтрованных. Это позволяет говорить о том, что достаточное количество РЗЭ переносятся в составе взвеси на частицах размером более 0,45 микрон. Установлено, что при фильтрации из раствора, вместе с взвешенными частицами удаляется большое количество лантана, празеодима, европия, тербия, гольмия, туллия и лютеция. Литературные данные (Вугне, 1990; Egel, 1993) показывают, что фракционирование РЗЭ связано, главным образом, с процессами адсорбции/десорбции. Установлено, что легкие РЗЭ преимущественно переносятся в водном растворе либо в виде коллоидов, либо адсорбируются на суспензионный материал. Положительная корреляция гидрокарбонат-иона с РЗЭ свидетельствует о том, что в миграции РЗЭ углекислых вод большую роль играют комплексы с CO_3 .

Во всех пробах концентрации РЗЭ увеличиваются с увеличением атомного веса элемента, что вызвано, видимо, формированием карбонатных комплексов (Lee and Verne, 1993). Отрицательная Се аномалия хорошо выделяется в фильтрованных образцах, в то время как в образцах поверхностных и не фильтрованных вод присутствует небольшая отрицательная Се-аномалия, что является индикатором гидрогеохимических условий, в которых формируются эти воды. Положительная Eu аномалия является индикатором выветривания плагиоклазов (альбита) в присутствии CO_2 (Shand et al., 2004). Выветривание плагиоклазов также подтверждается нашими термодинамическими расчетами. Содержание тяжелых РЗЭ во всех типах изученных вод выше, чем легких, что свидетельствует о большей мобильности тяжелых РЗЭ и устойчивости комплексов тяжелых РЗЭ с CO_2 в водах.

Минеральные углекислые воды каждого месторождения имеют свой характерный профиль распределения РЗЭ, отражающий основные особенности геологического и гидрогеологического строения месторождения, а также степень

интенсивности водообмена и уровень минерализации вод. Общим свойством для всех рассмотренных вод является существенное обогащение их тяжелыми РЗЭ, причем это обогащение носит закономерный характер и отражает постепенное накопление РЗЭ в ряду от легких к тяжелым. Таким образом, общая тенденция поведения РЗЭ в зоне гипергенеза при формировании углекислых гидрокарбонатных минеральных вод отражает ведущую роль карбонат-иона в обогащении тяжелыми РЗЭ в водных средах с рН 5 – 7.

Детальные исследования РЗЭ в термальных водах Дальневосточного региона было проведено О.В.Чудаевым с соавторами (Чудаев, 2003; Чудаев и др., 2008). Сводка по содержаниям РЗЭ в термальных водах, полученных в разные годы, приведена в таблице 5. Для данных вод характерна очень низкая концентрация РЗЭ, которая регулируется значением рН раствора: термальные воды являются щелочными (рН 8,5 – 9,1). В целом, уровень концентрации РЗЭ в термальных водах лежит в диапазоне значений 0,02-0,3 мкг/л, что на порядок ниже, чем содержание РЗЭ в пресных подземных водах и в сотни – чем в углекислых. Так же как и в углекислых водах в термальных наблюдается обогащение легкими РЗЭ в сравнении с тяжелыми. Отношение La^*/Yb^* составляет 5 – 10, Доля легких РЗЭ колеблется в диапазоне 70-85% от общего содержание РЗЭ. Наблюдается незначительная отрицательная цериевая аномалия, значения Ce/Ce^* лежат в диапазоне -0,02 – -0,3. Для источников Горячий ключ и Кхуцин наблюдается также отрицательная европиевая аномалия, с Eu/Eu^* – -0,1 – -0,5. Наличие отрицательной европиевой аномалии в этих источниках, возможно, связано с активным выщелачиванием алюмосиликатов в процессе взаимодействия с термальными водами (Чудаев, 2003).

РЗЭ в соленых водах были определены на трех проявлениях данного типа вод, локализованных в южной части Дальневосточного региона (побережье залива Петра Великого). Значения содержаний РЗЭ в соленых водах приведены в таблице 5. В целом, концентрации всех РЗЭ в соленых водах почти на порядок выше, чем в термальных и лежат в диапазоне значений 0,1 – 0,92 мкг/л. Так же как и углекислые и термальные воды, соленые подземные воды обогащены легкими РЗЭ в сравнении с тяжелыми, доля легких РЗЭ составляет 50-79%. Отношение La^*/Yb^* находится в диапазоне 2–21. Для всех исследованных вод характерно наличие ярко выраженной отрицательной цериевой аномалии, со значением Ce/Ce^* -0,15 – -0,58 и положительной европиевой аномалии, значение Eu/Eu^* варьирует от 0,08 – 0,91. Профиль распределения РЗЭ в соленых водах имеет тенденцию к обогащению тяжелыми РЗЭ (рис. 12) и на нем отчетливо выделяется положительная европиевая аномалия.

Для определения неорганических форм миграции растворенных РЗЭ был использован подход, описанный детально выше. Для углекислых минеральных вод большую работу по расчету неорганических форм миграции РЗЭ многих месторождений южной части Дальнего Востока провел П. Шанд с соавторами (Shand et al., 2005). Их исследования показали, что основной формой миграции РЗЭ в холодных углекислых водах является карбонатная форма, те же выводы были получены и для других месторождений вод данного типа (Kharitonova et al., 2010).

Результаты расчетов свидетельствуют, что основной формой миграции РЗЭ во всех типах вод является комплекс с карбонат-ионом $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$, однако его количество (%) варьирует от источника к источнику.

В пресных водах, так же как в поверхностных водотоках Сихотэ-Алинской складчатой области, содержание $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ находится в области 92-95%, и происходит обогащение при движении в сторону более тяжелых РЗЭ: LaCO_3^+ – 92%, $\text{Nd}[\text{CO}_3]^+$ – 96%, $\text{Yb}[\text{CO}_3]^+$ – 99% (рис.10). Второй, по распространенности, формой миграции является бескомплексная форма REE^{3+} – 0,5 – 8 %. Третьей формой – сульфатная форма $\text{REE}[\text{SO}_4]^+$ в случае легких и средних РЗЭ, и в виде комплекса с фтором – для тяжелых РЗЭ.

В углекислых минеральных водах $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ является доминирующей формой миграции, однако, количество $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ варьирует от месторождения к месторождению и находится в диапазоне 55-82%. Наиболее высокие содержания $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ определены для месторождения Нижние Лужки. Отчетливо выражено обогащение комплексами с карбонат-ионом при движении в сторону более тяжелых РЗЭ. Второй по распространенности формой миграции является форма металла REE^{3+} составляющая 2–10% процента. Количество бескомплексной формы уменьшается в сторону утяжеления РЗЭ. Третий по распространенности комплекс – $\text{REE}[\text{SO}_4]^+$ в случае легких и средних РЗЭ, и REEF^{2+} – в случае тяжелых РЗЭ. Остальные комплексы находятся в подчиненном количестве, и их суммарное значение не превышает 1%.

В термальных водах (источник Банный) отмечено резкое преобладание $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$, его содержание лежит в диапазоне значений 99,1 – 99,5%, все остальные комплексы находятся в подчиненном значении. Столь высокое преобладание карбонатной формы в термальных водах вызвано значением pH раствора 8,8 – 9,1.

В соленых водах (рассолах проявления Лотос) основной формой миграции лантана является La^{3+} содержание которого составляет 50%, а гадолиния и иттербия – карбонатная форма. Также наблюдается обогащение $\text{REE}[\text{CO}_3]^+$ при утяжелении РЗЭ, если у гадолиния форма $\text{Gd}[\text{CO}_3]^+$ составляет 88,9%, то у иттербия – уже 96%. Второй по распространенности – форма гидрокарбоната в случае лантана и металла в случае гадолиния и иттербия. В данном типе вод достаточно большое значение имеют комплексы РЗЭ с фтором и хлором, что отражает геохимический тип воды и его pH.

Источником РЗЭ в природных водах являются водовмещающие породы, вследствие этого профиль распределения РЗЭ в воде должен быть подобен профилю распределения РЗЭ в породах, где химический состав воды формируется. Однако часто этого не происходит вследствие процессов фракционирования РЗЭ. Данные по распределению РЗЭ в водах и водовмещающих породах Буреинского массива (рис. 13) показывают достаточно хорошую сходимость, единственное различие заключается только в содержаниях РЗЭ. В целом, воды содержат на 5–7 порядков более низкие концентрации РЗЭ, чем водовмещающие породы. Столь низкое содержание РЗЭ в водах обусловлено как временем циркуляции вод, так и интенсивностью взаимодействия вода-порода.

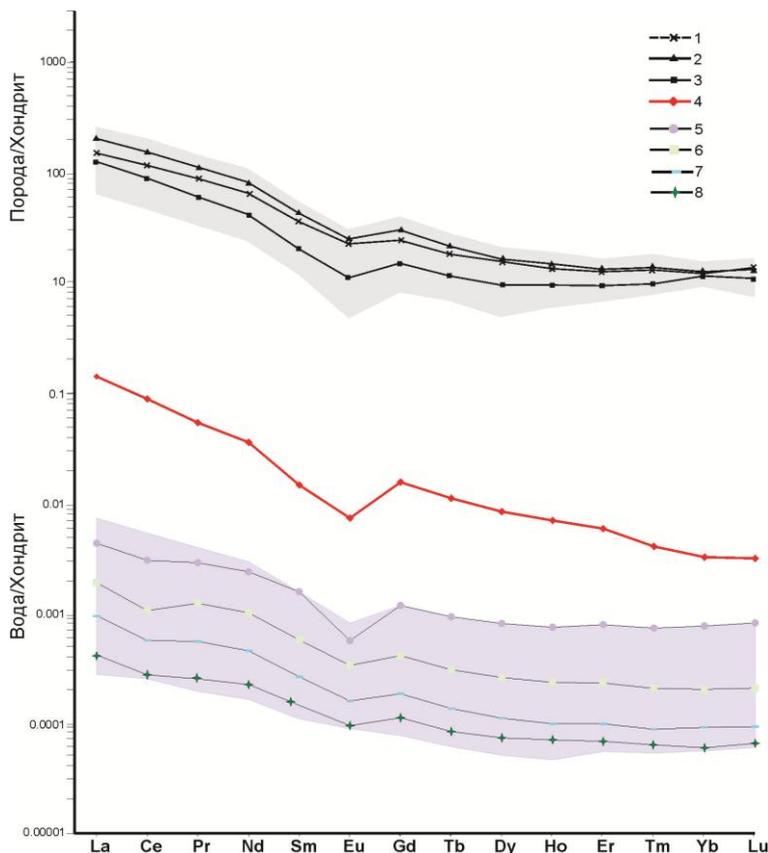


Рис. 13. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в породах и водных средах Буреинского массива.

Основные типы пород: 1 – порфировидные биотит-роговообманковые граниты Хайктинско-Орогжанского массива (среднее из 3 анализов); 2 – метасоматиты турмалин-гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевого состава, окаймляющие рудоносную зону (среднее из 3 анализов); 3 – рудоносные турмалин-гранат-мусковит-кварцевые метасоматиты с золотосодержащей сульфидной минерализацией (среднее из 4 анализов). Поверхностные воды: 4 - р. Хайкта; 5 – р. Архара; 6 – р. Зея; 7 – р. Амур; 8 - р. Невер. Серым показано поле изменения концентрации редкоземельных элементов в породах, а фиолетовым - поле изменения концентраций в поверхностных водах Буреинского массива.

Сопоставление профилей распределения поверхностных вод и водовмещающих пород Сихотэ-Алинской складчатой области дает не столь однозначный результат как на Буреинском массиве. В целом, профиль распределения вод и водовмещающих пород очень похож, однако наблюдаются отличия в области церия и европия. Для водовмещающих пород профиль сглаженный, а в водах наблюдается отчетливая отрицательная цериевая аномалия. Хорошо известно, что главными факторами, определяющими распределение церия между твердой и жидкой фазами, являются рН-Eh условия системы (De Vaar et al., 1985; Liu et al., 1988). В случае околонейтральных и слабощелочных растворов (рН 5–7) наличие отрицательной цериевой аномалии в водах указывает на частичное окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} который является малорастворимым и соответственно, активно удаляется из водных растворов совместно с коллоидами (гидрооксидами железа и марганца). Экспериментально извлечение церия из раствора при соосаждении с гидроксидами железа было подтверждено Бау (Bau, 1999). Отсутствие в водах отрицательной европиевой аномалии, в то время как породы проявляют такую аномалию, свидетельствует о дополнительном источнике Eu^{3+} в водном растворе, т.е. Eu^{3+} поступает в воды не только при растворении алюмосиликатов водовмещающих пород, но и из других источников.

Так же как и в поверхностных водах, профили распределения пресных подземных вод и водовмещающих пород достаточно схожи (рис. 14), однако в случае углекислых вод наблюдается противоположная картина. В большинстве случаев профили пород и вод не совпадают (рис. 15). В отличие от пород и пресных вод, в углекислых минеральных водах наблюдается резкое превышение тяжелых

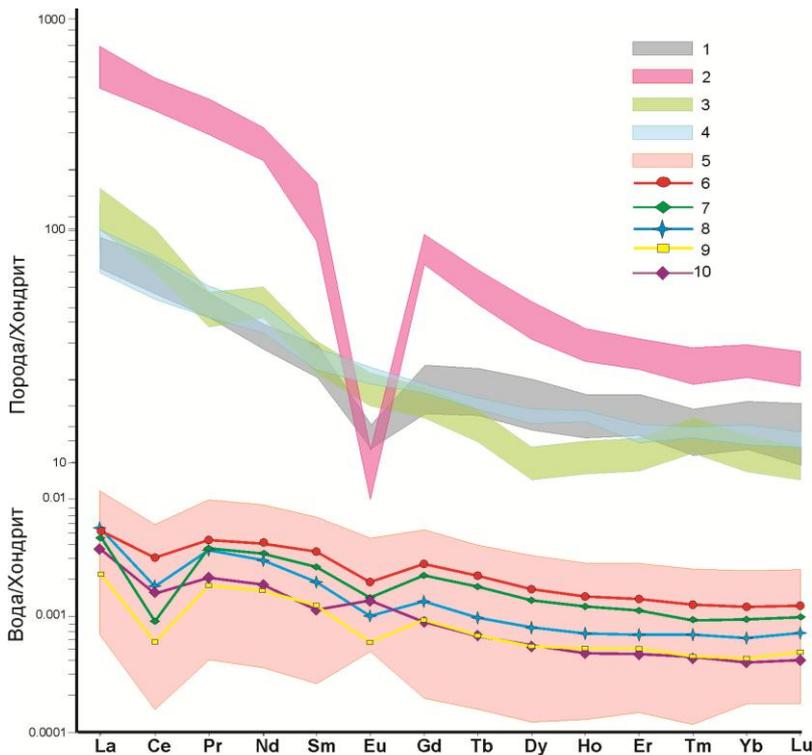


Рис. 14. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в породах и водных средах Сихотэ-Алинской складчатой области.

Породы: 1 – порфировидные гранитоиды; 2 – риолиты (месторождения Нижние Лужки); 3 – игнимбриты и туфолавы кислого состава (месторождение Горноводное); 4 – андезиты**.*

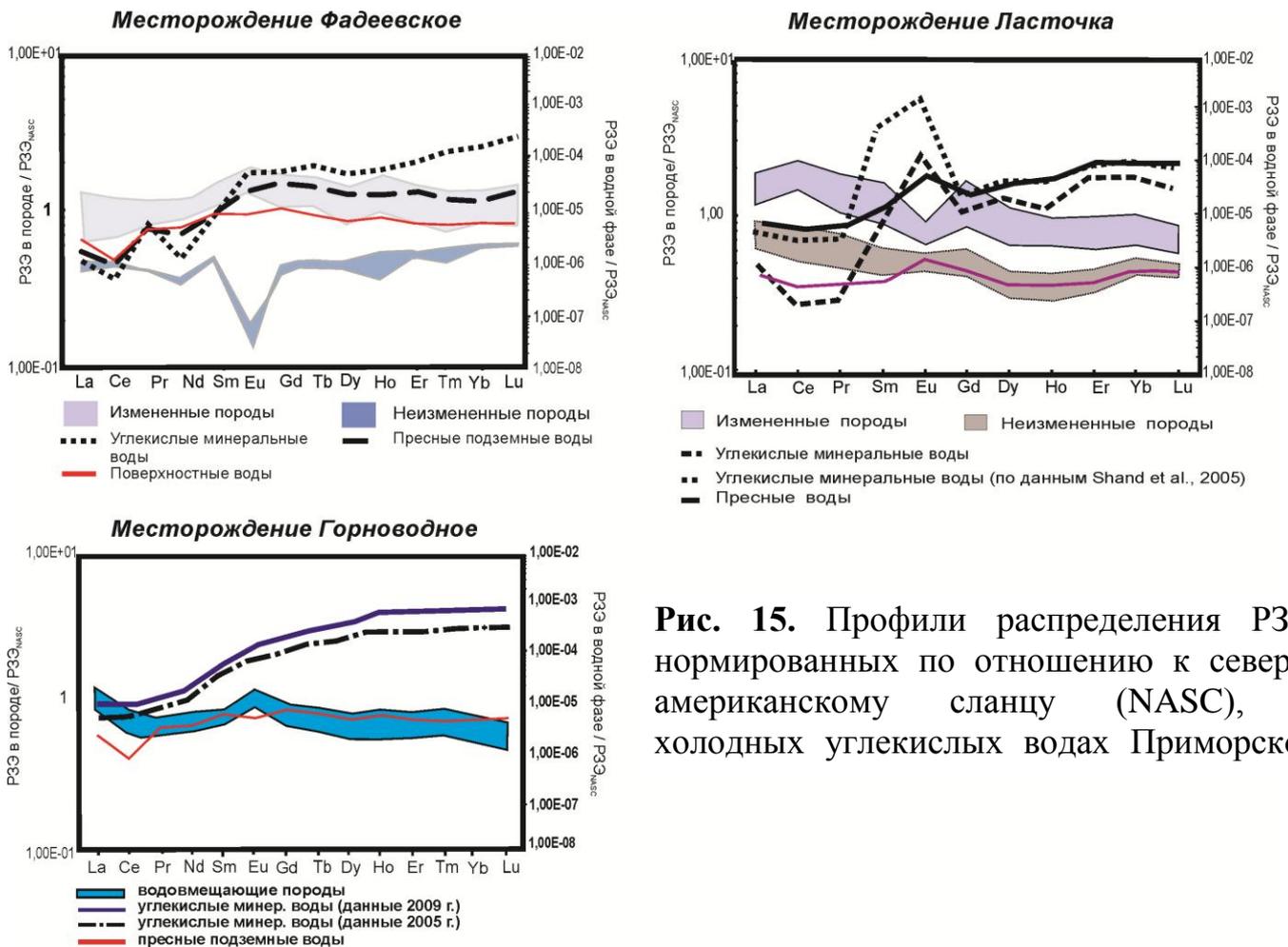
Поверхностные воды: 5 – область распространения РЗЭ в поверхностных водах Сихотэ-Алинского массива; 6 – р. Таежная; 7 – р. Рудная; 8 – с. Григорьевка; 9 – р. Репьевка; 10 – р. Джигитовка .

* – данные Москаленко и др. (2011)

** – данные Попова и др. (Геодинамика..., 2006)

РЗЭ над легкими, что связано с интенсивным образованием комплексов тяжелых РЗЭ с карбонат-ионом. Ни в одном другом типе вод, за исключением рассолов, не наблюдается столь значительного различия в % содержании $REE[CO_3]^+$ в легких и тяжелых РЗЭ, как в углекислых водах. Кроме того, именно в углекислых водах происходит интенсивное удаление легких РЗЭ из вод и их переосаждение в виде коллоидов с Fe и Mn. Таким образом, в процессе формирования углекислых минеральных вод происходит фракционированная миграция РЗЭ из вмещающих пород, которая определяется увеличением миграционных способностей РЗЭ от легких к тяжелым РЗЭ. Это свидетельствует о том, что в процессе взаимодействия вода-порода, легкие РЗЭ в значительной мере остаются в составе породы и входят в состав новообразованных карбонатных минеральных форм, тогда как тяжелые поступают в растворенной форме в водные растворы. Выявленная закономерность в определенной мере соответствует литературным данным по исследованию распределений РЗЭ в растворенной форме в природных кислых водах вулканических областей (Johannesson et al., 1996; Gammons et al., 2003; Gimeno, 2000), в том числе и термальных вод Курильских островов (Чудаева, Чудаев, 2011).

Таким образом, характер распределения редкоземельных элементов в подземных водах, за исключением углекислых минеральных вод, наследует распределение РЗЭ в породах зоны их питания, в то время как абсолютные содержания РЗЭ в водах обусловлены тремя факторами: временем циркуляции вод, интенсивностью их взаимодействия с вмещающими породами и минеральными формами нахождения РЗЭ в породах (минералах).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования формирования и эволюции состава холодных углекислых вод северо-востока Азии позволяют сделать следующие выводы:

1. Необходимым условием формирования холодных углекислых минеральных вод является наличие активных глубинных разломов, выводящих углекислый газ в верхние горизонты подземных воды. В пределах северо-востока Азии именно в узлах пересечения глубинных разломов различных направлений формируются структуры сквозного характера, нередко очагового типа, и, за счет разрядки гидродинамических напряжений, создаются благоприятные условия для восходящей разгрузки холодных углекислых минеральных вод.
2. Минерализация холодных углекислых минеральных вод напрямую зависит от парциального давления CO_2 в системе и времени циркуляции вод.
3. В зависимости от времени взаимодействия подземных вод с горными породами и давления CO_2 формируются два типа углекислых минеральных вод: гидрокарбонатные кальциевые (кальциевые магниевые) воды, недонасыщенные по отношению к карбонатным минералам и гидрокарбонатные натриевые воды, прошедшие первичный этап накопления кальция.
4. Соотношение $\delta^{18}\text{O}$ и δD в холодных углекислых водах северо-востока Азии свидетельствует о том, что воды имеют метеорное происхождение, а наблюдаемые вариации изотопов – результат взаимодействия в системе вода – порода – газ.

5. Установлена континентальная и широтная зональность в распределении изотопов на территории юга Дальнего Востока: наиболее изотопно «легкие» воды тяготеют к северным районам и материковой части, а «тяжелые» к побережью Японского моря.

6. Основным компонентом газов всех изученных месторождений является CO_2 , второстепенными – кислород, азот, аргон и гелий. Кислород, азот и аргон имеют атмосферный генезис, в то время как углекислый газ и гелий имеют глубинное происхождение. Соотношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ варьируют от $3,2 \cdot 10^{-6}$ до $6,5 \cdot 10^{-6}$, указывая на значительную долю гелия из мантии. Формирование основного компонента газа – CO_2 по изотопным отношениям $\delta^{13}\text{C}$, и соотношениям $\text{CO}_2/^3\text{He}$, также связано с глубинными (мантийными) процессами, а влияние Земной коры является незначительным.

7. Характер распределения редкоземельных элементов в подземных водах, за исключением углекислых, определяется распределением РЗЭ в породах зоны областей питания, в то время как абсолютные содержания РЗЭ во всех водах обусловлены тремя факторами: минеральными формами нахождения РЗЭ в породах (минералах), временем циркуляции вод и интенсивностью их взаимодействия с вмещающими породами. Подземные воды имеют на 5–7 порядков более низкие концентрации РЗЭ, чем водовмещающие породы. Уровень концентраций РЗЭ в углекислых минеральных водах значительно выше, чем в пресных. Основной неорганической формой нахождения РЗЭ во всех исследованных типах вод, за исключением рассолов, является карбонатная форма. Минеральные углекислые воды каждого месторождения имеют свой характерный профиль распределения РЗЭ, отражающий основные особенности геологического и гидрогеологического строения зоны гипергенеза, уровень минерализации вод, содержание гидрокарбонат-иона, а также степень интенсивности водообмена. Поступление РЗЭ в воды месторождений происходит главным образом за счет растворения плагиоклазов, калиевых полевых шпатов и пироксенов.

НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии

1. Челноков Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. – Дальнаука. – Владивосток. – 2008. – Ответственный редактор д.г.-м.н. В.В. Кулаков. – 165 с.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

2. Tcherkaia N.A. (Kharitonova), Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Tarasenko I.A. Hydrochemical characteristics of Lastochka Spa (Primorye, Far East of Russia) // Journal of Geochemical Exploration. – 2006. – vol. 88. – pp. 148-152.

3. Челноков Г.А., Чепкая Н.А.(Харитонова), Карабцов А.А., Киселев В.И., Зыкин Н.А., Горячев В.А. Геохимия углекислых минеральных вод и водовмещающих пород месторождения Ласточка // Тихоокеанская геология. – 2006. – №3. – С. 88-98.

4. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Kiselev V.I. Geochemistry of Na-HCO_3 groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of Sikhote-Aline

mountain region (Far East of Russia) // Applied geochemistry. – 2007. – № 22. – pp. 1764-1776.

5. **Харитонов** Н.А., Челноков Г.А., Кулаков В.В., Зыкин Н.Н. Геохимия минеральных вод и газов месторождения Мухен (Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. – 2008. – №6. – С. 82-92.

6. Челноков Г.А., **Харитонов** Н.А., Зыкин Н.Н., Верещагина О.Ф. Генезис подземных минеральных вод прибрежных областей Приморья // Тихоокеанская геология. – 2008. – № 6. – С. 65-73.

7. **Харитонов** Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А., Карабцов А.А., Зыкин Н.Н. Геохимия углекислых минеральных вод Фадеевского месторождения (Приморский край) // Тихоокеанская геология. – 2010. – том 29. – №1. – с. 84-98.

8. Вах Е.А., **Харитонов** Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод // Региональная геология и металлогения. – 2010. – №43. – с.106-113.

9. **Харитонов** Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А., Горячев В.А. Геохимия углекислых минеральных вод месторождения Нижние Лужки (Приморский край) // Тихоокеанская геология. – 2011. – т. 30. – №1. – С. 108-118.

10. Вах Е.А., **Харитонов** Н.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки // Инженерная геология. – № 4. – 2010. – с. 60-67.

11. **Харитонов** Н.А., Челноков Г.А. Формирование углекислых минеральных вод месторождения Горноводное (Приморский край, Россия) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2011. – №6. – 486-502.

12. **Харитонов** Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. – 2012. – №2. – с.75-87.

13. Челноков Г. А., **Харитонов** Н. А., Васильева М. К. Геохимия и генезис подземных рассолов северо-восточной части Уссурийского залива (Приморский край) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2012. – №4. – с. 310-320.

14. Вах Е.А., Вах А.С., **Харитонов** Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье)// Тихоокеанская геология. – 2013. – №1. – с.105-115.

Статьи в зарубежных изданиях

15. Chelnokov G.A., **Kharitonova** N.A., Bragin I.V., Zikin N. Geochemical evolution of deep saline and brackish waters in coastal zone of the Primorye region (Far East Russia) // Proceedings of the 12th international symposium on WRI-12. – Bullen & Wang (eds). – Taylor & Francis Group. – London. – 2007. – pp. 485-488.

16. **Kharitonova** N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A., Karabtsov A.A., Zarubina N.V. Rare earth elements geochemistry of sedimentary bedrock and groundwater from Lastochka spa (northern part of Primorye, Russia) // Proceedings of the 12th international symposium on WRI-12. – Bullen & Wang (eds). – Taylor & Francis Group. – London. – 2007. – pp. 969-972.

17. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Mao X., Wang Y. Composition and origin of CO₂-rich waters of the Russian Far East (Primorye) and NE China // Proceedings of the 12th international symposium on WRI-12. – Bullen & Wang (eds). – Taylor & Francis Group. – London. – 2007. – pp. 489-492.
18. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge. Russia // Global Groundwater Resources and Management. – B.S. Paliwal (ed.) – Scientific Publishers (India). – Jodhpur. – 2010. – pp. 311-329.
19. Chelnokov G.A., **Kharitonova N.A.**, Taran Y.A. Geochemistry of mineral water and associated gases from the lotus aquifer Primorye, Far East Russia // Global Groundwater Resources and Management. –B.S. Paliwal (ed.) – Scientific Publishers (India). – Jodhpur. – 2010. – pp. 297-309.
20. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Vakh E.A. & Zarubina N.V. Content and distribution of REEs in high pCO₂ spas from Sikhote-Alin ridge (Far East of Russia)// Water-Rock Internation – Birkle & Torres-Alvarado (eds). – Taylor and Francis Group. – London. – 2010. – pp. 473-476.
21. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Vakh E.A. & Zarubina N.V. Content and distribution of REEs in high pCO₂ spas from Sikhote-Alin ridge (Far East of Russia)// Water-Rock Internation – Birkle & Torres-Alvarado (eds). – Taylor and Francis Group. – London. – 2010. – pp. 473-476.

Материалы научных конференций

22. **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А., Чудаев О.В. Генезис холодных минеральных углекислых вод месторождения Мухен (Дальний Восток России) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. – Дальнаука. – Владивосток. – 2003. – С.69-82.
23. **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А. Гидрохимическая характеристика углекислых минеральных вод месторождения Мухен // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. ИЗК СО РАН. – 2003. – С.88-90.
24. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Kiselev V.I., Chudaev O.V. Water-rock interaction and origin of Na-HCO₃ type of groundwater in the Lastochka spa (Primorye region. Russia // Proceeding of the Interim IAGOD Conference: Metallogeny of the Pacific Northwest: tectonics. Magmatism and metallogeny of Active Continental Margins. – Vladivostok. – Dalnauka. – 2004. – p. 672-676.
25. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from northern Sikhote-Alin (Far East of Russia) // Geochemica et Cosmochimica Acta. – Special Supplement. – Abstracts of 15th Annual Goldschmidt conference. – 2005. – p. 837.
26. Chelnokov G.A., **Kharitonova N.A.** Groundwater chemistry and origin of Na-HCO₃ type of water from Northern Primorye (Russia) // Geochemica et Cosmochimica Acta. – Special Supplement. – Abstracts of the 15th Annual Goldschmidt conference. – 2005. – p. 840.
27. Челноков Г.А., **Чепкая Н.А.(Харитоновна)**, Брагин И.В. Взаимодействие в системе вода-порода-газ на примере месторождений Приморской провинции

углекислых вод // Подземная гидросфера. Материалы совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. – Красноярск. – 2006. – С.123-127.

28. **Tcherkaia N.A. (Kharitonova)**, Chelnokov G.A. Origin and geochemical evolution of groundwaters from Lastochka spa (Primorye, Russia) // Chinese Journal of Geochemistry, 2006, vol.25, p. 145.

29. **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А. Hydrochemical and isotopical tracers in groundwater from coastal zone of the Primorye. Far East of Russia // Geochimica et Cosmochimica Acta. Special Supplement. – Abstracts of the 17th Annual Goldschmidt conference. – 2007. – A481.

30. Зыкин Н.Н., **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А. Результаты исследований изотопного состава кислорода и водорода воды месторождений углекислых вод дальнего Востока // XVIII Симпозиум по геохимии изотопов имени А.П.Виноградова. – Москва. – 2007. – С. 104-105.

31. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Vakh E.A. REEs in high pCO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge (Russia // Geochimica et Cosmochimica Acta. Special Supplement. – Abstracts of the 19th Annual Goldschmidt conference. – 2009. – A646.

32. Вах Е.А., **Харитоновна Н.А.** Редкоземельные элементы в холодных углекислых минеральных водах и водовмещающих породах месторождений Фадеевское и Горноводное (Приморский край, Россия) // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России с международным участием. – Тюмень. – Тюменский дом печати. – 2009. – С.320-324.

33. **Kharitonova N.A.**, Chelnokov G.A., Vakh E.A. Geochemistry and origin of mineral groundwater from Fadeevskoe spa (Far East of Russia) // Groundwater Quality Sustainability. – Abstract Book. – v.2. – University of Silesia Press. – 2010. – pp. 605-606.

34. Челноков Г.А., **Харитоновна Н.А.**, Брагин И.В. Изотопные характеристики подземных вод прибрежных областей юга Приморья // Материалы Третьей Всероссийской конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов». – Барнаул. – Изд-во АРТ. – 2010. – с. 65-66.

35. **Kharitonova N.A.**, Tarasenko I.A., Chelnokov G.A. Hydrogeochemistry and origin of cold high pCO₂ waters of Gonjinskoe spa (Primurye, Russia) // Mineralogical Magazine. – Vol. 75 (3). – 2011. – p.1178.

36. **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А., Петухов О.В. Распределение $\delta^{18}\text{O}$, δD и ^3H в природных водах Тихоокеанского сегмента Азии // Материалы XX Всероссийского совещания по подземным водам востока России. ИЗК СО РАН. – Иркутск. – 2012. – С.258-263.

37. **Харитоновна Н.А.**, Челноков Г.А., Васильева М.К., Зорин С.А. Генезис углекислых минеральных вод месторождения Шмаковка (Приморье, Россия) // Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – Томск. – 2012. – С.364-368.