

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Лямина Лариса Андреевна

**ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
НИЗКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД В МАССИВАХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД (НА ПРИМЕРЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУЛЬДУР, ЕВРЕЙСКАЯ АВТОНОМНАЯ
ОБЛАСТЬ)**

Специальность:

1.6.6 – Гидрогеология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
доцент Н.А. Харитонова

Москва – 2022

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Изученность проблемы и обзор исследований	11
1.1. История исследования	11
1.2. История исследования и освоения месторождения Кульдур	12
1.3. Концепции формирования солевого и газового состава	15
Глава 2. Природные условия района исследования	18
2.1. Физико-географическое положение объекта исследования	18
2.2. Рельеф территории	18
2.3. Климатические условия территории	20
2.4. Гидрография	22
Глава 3. Методы и методика исследований	25
3.1. Принципы отбора проб	25
3.2. Аналитические методы исследования	26
3.3. Методы определения глубинных температур	29
3.4. Методы гидрогеологического моделирования	30
Глава 4. Геологическое строение района	31
4.1. Геологические условия района исследования	31
4.2. Петрографическая характеристика гранитоидов Пионерского массива	34
4.3. Геохимия гранитоидов Пионерского массива	38
Глава 5. Гидрогеологические условия	51
5.1. Гидрогеологические условия объекта исследования	52
5.2. Макрокомпонентный состав	59
5.3. Микрокомпонентный состав	64
5.4. Изотопный состав	82
5.5. Газовый состав	92
5.6. Бальнеология	101
Глава 6. Оценка температур циркуляции терм и теплового потока	105
Глава 7. Определение периода циркуляции азотных термальных вод в кристаллических массивах	115
Глава 8. Гидрогеологическая модель месторождения Кульдур термальных вод	122
8.1. Геофильтрационная схематизация	122
8.2. Вычислительная схематизация	124
8.3. Калибрация модели	131
Заключение	148
Список литературы	150

Введение

Актуальность работы

Низкоминерализованные азотные термальные воды, формирующиеся в бассейнах трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород, являются уникальным объектом исследования. Уникальность данного типа терм обусловлена их низкой минерализацией (до 0,4 г/л), высокой температурой (до 100 °С), щелочной средой (рН 8-9), высокими концентрациями фтора (до 20 мг/л), кремния (до 100 мг/л H_2SiO_3), алюминия (до 10 мг/л), вольфрама и молибдена. Основной компонент газовой фазы – азот (~96–97 об.%), повышено содержание тяжелых инертных газов (Ar+Kr+Xe), которые могут составлять до 2 об.%. Подобные термы активно используются в бальнеологии и преимущественно распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Приморья, Забайкалья, Алтая, Саян, Тянь-Шаня, а также в раздробленных массивах кристаллических пород альпийской зоны Памира.

Азотные термы скальных массивов достаточно активно изучаются во многих регионах Земли. Много работ посвящено исследованию условий формирования их химического состава и ресурсов [Албагачиева, 1965; Барабанов, Дислер, 1968; Ломоносов, 1974; Басков, Суриков, 1989; Шварцев, 1998; Чудаев, 2003; Демонина, 2017; Шварцев, Зиппа, Борзенко, 2020; Киреева и др., 2020; Павлов и др., 2020]. Особое внимание ряд исследователей уделяли микрокомпонентному [Michard, 1990; Замана, 2000; Seeling, Bucher, 2010; Kaasalainen et al, 2015; Харитоновна и др., 2016; Чудаев и др., 2016; Шварцев, 2017; Kireeva et al., 2019; Borzenko, Zippa, 2019] и изотопному составу терм [Поляк и др., 1992; Пиннекер и др., 1995; Плюснин и др., 2013; Харитоновна и др., 2020]. Обширное количество работ посвящено исследованию формирования газового состава [Таран, 1988; Norman, Musgrave, 1994; Inguaggiato et al, 2004; Лаврушин, 2012], глубине циркуляции [Yum, 1995; Allen et al., 2006; Chiocchini et al., 2010; Зиппа и др., 2019; Bragin et al., 2021], вопросам взаимодействия терм с вмещающими породами и генезису вторичных минералов [Шварцев, 1994; Grasby et al, 2000; Замана, 2000; Kiryukhin et al, 2004; Delgado-Outeirino et al, 2009; Шварцев и др., 2015] и многим другим проблемам.

Однако, несмотря на значительное количество исследований по данной тематике, до сих пор проблемы формирования ресурсов и трансформации химического состава азотных минеральных вод остаются актуальными и дискуссионными. На сегодняшний день не полностью решен вопрос о происхождении микрокомпонентного состава азотных терм. Весьма дискуссионным является генезис газовой фазы, много вопросов возникает при оценке глубины циркуляции терм, не до конца оценены масштабы взаимодействия термальных вод с водовмещающими породами и не определен характер термодинамического равновесия в системе вода-порода-газ, а также не создано единой гидрогеологической модели циркуляции

данного типа вод. Несомненно, решение вопроса об условиях формирования состава азотных термальных вод позволит понять механизм эволюции состава подземной гидросферы в целом.

Актуальность данного исследования заключается в получении фундаментальных знаний и представлений о роли новейшей геотектоники (разломной тектоники, сейсмической активности) и геоструктурного фактора в формировании химического, газового, изотопного состава, а также энергетического баланса месторождений азотных термальных вод, распространенных в пределах массивов кристаллических пород. Исследование механизмов и путей формирования подобных месторождений является весьма актуальным в связи с огромным интересом во всем мире, проявляемым к возобновляемым источникам энергии (к которым относится геотермальная энергия), которые оказывают минимальный негативный эффект на окружающую среду. В геотермальной энергетике выделяют высокоэнтальпийные (с температурой $T > 180$ °С) и низкоэнтальпийные термы (с температурой $T < 180$ °С). Хотя низкоэнтальпийные термы не пригодны для выработки электроэнергии, спрос на низкоэнтальпийную тепловую энергию из всей мировой выработки тепловой энергии на сегодняшний день составляет 44-45 %.

Объект исследования

Объект диссертационного исследования – низкоэнтальпийные азотные термальные лечебные воды месторождения Кульдур, располагающиеся в одноименном поселке, в отрогах хребта Малый Хинган на территории Еврейской автономной области Российской Федерации.

Кульдурское месторождение термальных вод является эталонным месторождением азотных минеральных вод в России с точки зрения геологических и гидрогеологических условий формирования. Еще в прошлом столетии был выделен особый тип минеральных вод – «Кульдурский» тип [Барабанов, Дислер, 1968].

Предметом исследования являются процессы и механизмы формирования химического, изотопного и газового состава исследуемых терм.

Цель и задачи исследования

Целью работы является выявление механизмов, закономерностей формирования и циркуляции низкоминерализованных азотных терм кристаллических массивов на основе комплексных исследований месторождения Кульдур, реконструирование их генезиса и построение концептуальной гидрогеологической модели эталонного месторождения на основе имеющихся фактических данных по геологии и гидрогеологии с привлечением опыта работы на таких месторождениях.

В соответствии с поставленной целью, главные задачи исследования сводятся к следующему:

- Получить новые прецизионные данные о химическом, изотопном и газовом составе термальных вод в исследуемом регионе;
- Получить новый материал по химическому и минеральному составу водовмещающих пород;
- На основании геохимических и изотопных данных определить генезис термальных вод и механизмы формирования их макро- и микрокомпонентного состава;
- Определить период водообмена изучаемых термальных вод на основе результатов исследования по содержанию в них радиоактивных (^3H , ^{14}C) и стабильных (^4He) изотопов;
- Оценить геотермический режим формирования изучаемых подземных вод;
- На основе данных об изотопном составе газовой (^{15}N , ^{13}C , ^4He) фазы, а также по содержанию благородных газов (He , Ne , Ar) и соотношению их изотопов ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$) в исследуемых водах выявить источник основного компонента газовой фазы – азота и гелия в глубинном флюиде;
- Создать двумерную численную модель фильтрации и тепломассопереноса флюида из глубоких горизонтов земной коры к поверхности по вертикальному разрывному нарушению на основе полученных данных о водовмещающих породах, предполагаемой глубине разлома, температуре флюида и т.д.

Фактический материал

Работа выполнена на кафедре гидрогеологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В основе научной работы лежат материалы, собранные автором и коллегами в ходе полевых исследований месторождения Кульдур в 2015, 2018-2020 гг., а также фондовые материалы [Сидоров, 1963; Кулаков, 2010] и исследования предыдущих лет [Компаниченко, 2009; Компаниченко, Потурай, 2015а; Кулаков, 2011]. Для обоснования защищаемых положений был выполнен целый комплекс химических и изотопных опробований жидкой и газовой компоненты термальных вод месторождения, также были проведены исследования химического и минерального состава водовмещающих пород, представленных гранитами и гранодиоритами.

Личный вклад автора

Автор непосредственно принимала участие на всех этапах исследования, включая полевые (маршруты, сбор образцов водовмещающих пород, отбор проб термальных и поверхностных вод, первичный анализ и обработка материалов) и лабораторные работы (пробоподготовка, исследования пород на микрозонде и томографе, а также описание шлифов).

Кроме этого, автор выполнял сбор фактического материала, обработку, анализ и интерпретацию результатов исследований, а также разрабатывал серию моделей формирования азотных терм в кристаллических массивах. Обработка данных осуществлялась с помощью следующих программных комплексов: средств Microsoft Office, Corel Draw, QGIS Desktop, MapInfo, Surfer, Geochemist's Workbench, GW_Chart, Visual MINTEQ, WinSelektor, FEFLOW.

Методология и методы исследования.

В основу диссертационной работы заложен стандартный алгоритм действий, применяемый в геологии: сбор фактического материала, отражающего исследования предыдущих лет – полевые работы на месторождении, включая маршрутные исследования с отбором проб – лабораторные исследования – анализ результатов – вывод общих закономерностей.

Полевые работы проводились в период с 2015 по 2020 гг. В ходе полевых и маршрутных исследований были отобраны пробы из термальных скважин, реки Кульдур и атмосферных осадков, а также произведен отбор образцов водовмещающих пород в районе исследования.

Образцы твердокаменного материала были проанализированы: 1) методом атомно-эмиссионной спектроскопии; 2) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), а также были подвергнуты 3) рентгеноспектральному микроанализу и 4) микротомографическому анализу. Обработка полученных лабораторных данных проводилась согласно установленным правилам в рамках направления «геохимия».

Для проб поверхностных и термальных вод был выполнен комплекс лабораторных исследований: 1) определение химического состава – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), методом ионной хроматографии, а также титриметрическим методом; 2) содержание органического углерода производилось методом ИК-детектирования (на анализаторе TOC-V); 3) исследование изотопного состава: стабильные изотопы – методом масс-спектрометрии, радиоактивные – методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS).

Защищаемые положения

Защищаемое положение 1. Низкоэнталийные азотные термы Кульдурского месторождения приурочены к области молодых тектонических движений, сопряженных с зонами разломов в изверженных кристаллических породах. По данным проведенного изотопного анализа $\delta^{2}\text{N}$ и $\delta^{18}\text{O}$ доказываем, что термальные воды месторождения имеют атмосферное, инфильтрационное происхождение. Область питания располагается на южных отрогах хр. Малый Хинган; область разгрузки приурочена к самому низкому участку долины реки Кульдур, сопряженного с узлом пересечения Меридионального и оперяющего разломов.

Формирование химического состава азотных терм начинается с момента проникновения метеогенных вод из зоны выветривания по разломам до глубины 4–5 км, где они нагреваются до температур 130–140 °С. Установлено, что маломинерализованные щелочные $\text{HCO}_3\text{-Na}$ термы с повышенными содержаниями F, Si, Al, Mo и других микрокомпонентов формируются в результате выщелачивания гранитов при повышенных температурах.

Защищаемое положение 2. Основной компонент газовой фазы термальных вод месторождения Кульдур – азот (N_2) имеет атмосферно-коровый генезис, что подтверждается значениями $\delta^{15}\text{N}$. Присутствие кислорода в водах обусловлено захватом газа из трещин при движении воды в гидротермальной системе. Исходя из результатов изотопии $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{14}\text{C}$ установлено, что CO_2 захватывается термальными водами в зоне разгрузки, непосредственно контролирует образование HCO_3^- и имеет биогенный генезис. По изотопным соотношениям $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ доказано, что гелий – преимущественно радиогенно-коровый, примесь мантийного гелия очень незначительна и не превышает 3%.

Защищаемое положение 3. Разработана и верифицирована по данным изотопных и гидрогеохимических исследований концептуальная модель водообмена и тепломассопереноса в структуре Кульдурского месторождения термальных вод. С использованием этой модели выявлена решающая роль разрывного нарушения, глубины его заложения и проницаемости блоков трещиноватого коллектора в формировании геотемпературного поля на участке исследования. Выявлено уникальное сочетание этих параметров, которое привело к формированию термальных ресурсов месторождения. Модельный период водообмена подземных вод в зоне курорта сопоставим с результатами, полученными по изотопным определениям.

Научная новизна

- Проведено комплексное аналитическое исследование химического, газового и изотопного состава азотных термальных вод месторождения Кульдур.
- Впервые проведены комплексные исследования водовмещающих пород второй фазы тырмо-буреинского комплекса ($\gamma\delta_2\text{C}_{2-3t}$).
- Впервые получены данные об изотопном составе благородных газов, изотопных соотношений $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, концентрациях гелия в газовой фазе. Выполнен анализ изотопного состава главного компонента газовой фазы – азота, с определением содержания изотопа $\delta^{15}\text{N}$.
- Определены глубинные температуры формирования термальных вод на месторождении Кульдур.

- Впервые на основании результатов расчета геотермометров и изотопных исследований разработана гидрогеологическая 2D-схема фильтрации и массопереноса высокотемпературного флюида по вертикальному разлому из глубинных горизонтов земной коры к поверхности для термального месторождения Кульдур.
- Разработана концептуальная модель формирования азотных термальных вод в гранитных массивах, отражающая особенности циркуляции флюида в глубоких горизонтах земной коры.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость работы обусловлена комплексным подходом к решению фундаментальных проблем гидрогеохимии – вопросов генезиса и эволюции азотных термальных вод кристаллических массивов, связанных с районами молодых тектонических разломов на территории области развития интрузивных пород. Используемые методы и методики исследования позволили выявить источник водной, газовой и солевой компонент изучаемых термальных вод, оценить температуру глубинного флюида на месторождении и создать двумерную численную модель фильтрации глубинного водного флюида к поверхности земной коры на основе фактических данных. Рассматриваемые теоретические проблемы решаются в рамках общей теории взаимодействия вода-порода, которая в настоящее время активно развивается многими исследователями.

Практическая значимость

Азотные термы являются важным типом минеральных вод, поэтому практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов исследования термальных вод Кульдурского месторождения для других сложных гидрогеологических объектов подобного типа. Установление генезиса и процессов, контролирующих химический, изотопный и газовый состав минеральных вод, необходимо при разработке рациональной схемы их использования.

Исследование гидрогеологических особенностей условий и механизмов формирования азотных терм в кристаллических массивах позволит реально оценить перспективы использования и развития не только ресурсной базы курортного комплекса Кульдур, но и Дальневосточного региона в целом. Это позволит определить основные перспективные направления санаторно-курортного лечения и строительства.

Проведенный комплекс научных работ позволяет более эффективно вести поиски и разведку месторождений термальных вод, производить оценку запасов, применять метод аналогии для объектов-аналогов с целью экономии средств при геологоразведочных работах

Обоснованность и достоверность результатов исследования

Обоснованность и достоверность результатов исследований, научных положений и выводов основывается на: 1) использовании стандартных методик, применяемых в гидрогеологии и гидрогеохимии для обработки и анализа материала, полученного в ходе полевых и лабораторных исследований; 2) значительном объеме полученных данных и их соответствии с результатами, полученными другими авторами в данных областях исследований; 3) использовании при лабораторных исследованиях современного высокоточного оборудования, проходящего ежегодные метрологические поверки в сертифицированных лабораториях для анализа воды, газа и каменного материала; 4) апробацией основных научных положений на различных конференциях и публикацией в рецензируемых журналах.

Апробация работы и публикации

Результаты проведенных исследований, основные положения и проблемы, рассматриваемые в диссертации, изложены в 19 публикациях, в том числе в 3 публикациях в рецензируемых научных изданиях, определенных п.2.3 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Результаты исследований были представлены на научных конференциях: XXII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (Москва, ГЕОХИ РАН, Россия, 29-31 октября 2019); Международная конференция Goldschmidt 2019 (Барселона, Испания, 18-24 августа 2019), Международная конференция Goldschmidt 2020; IV Всероссийской конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Улан-Удэ, Россия, 17-20 августа 2020); Всероссийская научная конференция с международным участием «Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа» (Geothermal Volcanology Workshop 2020–2021) (Петропавловск-Камчатский, Россия, 3-8 сентября 2020 и 2021); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 12-23 апреля 2021) и «Ломоносов-2020» (МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 10-27 ноября 2020); 29 Всероссийская молодежная конференция "Строение литосферы и геодинамика" (г. Иркутск, Россия, 11-16 мая 2021); XXIII Собрание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока (Иркутск, Россия 21–26 июня, 2021).

Объем и структура

Объем работы – 162 страницы, включая 17 таблиц, 71 иллюстрацию. Работа состоит из введения, восьми глав, заключения. Список литературы содержит 214 наименований.

Финансовая поддержка

Финансовая поддержка полевых работ и лабораторных исследований по теме диссертации осуществлялась за счет грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-00445\18) и Российского научного фонда (проект № 18-17-00245).

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – д.г.-м.н., профессору кафедры гидрогеологии МГУ имени М.В. Ломоносова Наталье Александровне Харитоновой за наставничество, неиссякаемый научный интерес, всестороннюю поддержку и помощь в решении вопросов, рассматриваемых в работе, а также безграничное терпение на всех этапах исследования и подготовки научной работы. Автор также признателен за бесценный опыт, советы и рекомендации к.т.н. доценту кафедры гидрогеологии МГУ имени М.В. Ломоносова Александру Владилиновичу Расторгуеву.

Автор благодарен д.г.-м.н. заместителю директора по научной работе ГИН РАН Василию Юрьевичу Лаврушину за ценные научные советы и многочасовые дискуссии. Автор искренне благодарит к.г.-м.н. руководителя лаборатории геохимии гипергенных процессов ДВГИ ДВО РАН Ивана Валерьевича Брагина и к.г.-м.н. сотрудника лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН Георгия Алексеевича Челнокова за непосредственное участие и помощь в проведении полевых работ.

Неоценимую помощь в проведении геохимических исследований оказал в.н.с. руководитель лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН Александр Александрович Карабцов. Отдельную благодарность в проведении многочасовых геохимических исследований и теплое отношение автор выражает вед. технологу лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН Наталье Ивановне Екимовой и вед. инженеру Марии Александровне Ушковой.

Огромная признательность выражается всем сотрудникам кафедры гидрогеологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за ценные комментарии, научные дискуссии и дружескую поддержку на всем протяжении исследования.

Глава 1. Изученность проблемы и обзор исследований

1.1. История исследования

История исследования минеральных и термальных вод берет свое начало еще в глубокой древности. Однако вплоть до начала 20-го столетия, в курортных справочниках азотные слабоминерализованные термы были отнесены к группе «индифферентных». Считалось, что из-за невысокой общей минерализации данные термы не могут оказать какое-либо специфическое воздействие на человеческий организм, поэтому крупных научных работ по данному типу терм вплоть до 1930-х годов не было. Вместе с тем стоит отметить, что местное население активно использовало азотные термы для лечения.

В России (а точнее в СССР) начало периода исследования азотных терм приходится на конец 20-х начало 30-х гг. прошедшего столетия. Азотным термам Алтая, Саян, Прибайкалья были посвящены отдельные статьи В.П. Нехорошевым (1927), М.И. Кучиным (1939). Весьма интересные данные были собраны по азотным термальным источникам Камчатки Б.И. Пийпом (1937), источнику Сытыган-Сылба в Якутской АССР С.В. Обручевым (1927). Н.М. Прокопенко активно занимался исследованием минерального и газового состава термальных источников Среднего и Восточного Тянь-Шаня, а также Памира (1930-1932). Ф.А. Макаренко в середине 30-х гг. занимался Копал-Арасанскими термами.

По праву самым первым крупным и обобщающим исследованием в данной области можно считать работу «Термы и газы Тянь-Шаня», опубликованную коллективом авторов под редакцией Славянова Н.Н. в 1938 г. Именно термальные источники Тянь-Шаня и Памира дали первые теоретические представления об их распространении, условиях формирования и генезисе терм.

Большая работа по сбору фактического материала, по разведке, каптажу и исследованию азотных терм была проведена в 50-60-х годах прошлого столетия «Геоминвод» Центрального института курортологии и физиотерапии. Были разведаны и оценены запасы таких крупных месторождений как Оби-Гарм, Ходжа-Оби-Гарм, Белокуриха, Уш-Белдир, Горячинск, Кульдур, Начики. Геологическим управлением были разведаны крупные месторождения в Казахстане (Копал-Арасан), Киргизии (Аксу), Дальнем Востоке (Анненские воды, Талая, Нижняя Паратунка).

В 1968 году появляется великолепный обобщающий научный труд по азотным термам Советского Союза Л.Н. Барабанова и В.Н. Дислера «Азотные термы СССР». Данная работа не потеряла своей актуальности и по сегодняшний день.

Вопросами формирования подземной гидросферы, в том числе и азотными термами, активно занимался С.Л. Шварцев. Начиная с его первой работы по данному вопросу под названием «О некоторых вопросах эволюции объема и состава подземных инфильтрационных вод в алюмосиликатных породах» (1975 г.) и таким крупным научным трудом как «Гидрогеохимия зоны гипергенеза» (1998 г.) и кончая последующими публикациями по данной тематике вплоть до 2018 г., С.Л. Шварцев позиционировал «эволюционный» подход к развитию системы вода-порода.

Во второй половине 20 века идет активное исследование одной из крупнейших провинций азотных терм — Саяно-Байкальской. В 1974 г. выходит в свет работа И.С. Ломоносова «Геохимия и формирование гидротерм Байкальской рифтовой зоны», а в 1986 г. В.Г. Вампилов и В.А. Корсаков публикуют работу под названием «Геохимия трещинно-жильных вод Западного Забайкалья». В 1989 г. выходит работа Е.А. Баскова и С.Н. Сурикова «Гидротермы Земли».

Неоценимый вклад о представлениях формирования химического, газового и изотопного состава минеральных, термальных вод (в том числе и азотных кремнистых) внесли следующие авторы и их работы: А.М. Овчинников — «Минеральные воды» (1963 г.), Е.В. Посохов — «Формирование химического состава подземных вод» (1966 г.), В.И. Ферронский и др. — «Природные изотопы гидросферы» (1975 г.), Е.В. Посохов и Н.И. Толстихин — «Минеральные воды. Лечебные, промышленные, энергетические» (1977 г.), С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко и В.М. Швец — «Геохимия подземных вод» (2012) и так далее.

В настоящее время исследованием азотных терм расположенных в различных регионах Земного шара занимается большой коллектив отечественных исследователей: например, крупными специалистами по термальным источникам Кавказа являются В.Ю. Лаврушин, Г.Б. Поляк; по термам Байкала — С.Л. Шварцев, А.М. Плюснин, Л.В. Замана, Г.Б. Поляк, Е.В. Зиппа и другие; в Приморье — О.В. Чудаев, Н.А. Харитоновна, Г.А. Челноков, В.А. Потурай и другие; на Камчатке — А.В. Кирюхин, Т.В. Рычкова, Ю.А. Таран; по термам Таджикистана — Т.А. Киреева, Н.А. Харитоновна, В.Ю. Лаврушин; по термам Китая — С.Л. Шварцев, Е.В. Зиппа, С.В. Борзенко; Республика Тыва — Н.В. Гусева, Е.А. Шевченко и другие.

1.2. История исследования и освоения месторождения Кульдур

Термальные воды источника Кульдур известны в течение достаточно длительного периода: русским переселенцам Кульдурский источник стал известен с 1850 года, однако задолго до этого им пользовались местные жители, тунгусы, называя «Хуль-Джи-Ури», что в переводе на русский язык означает – «горячий, гретый».

В конце 19 столетия в журнале «Природа и охота» появилось первое сообщение о Кульдурских горячих минеральных источниках, и до 1917 года Кульдурские источники широко используются местными жителями, на их базе функционирует «дикая» здравница. Курорт местного значения в одноименном поселке был основан в 1917 г., и в том же году гидротехнической партией Амурского переселенческого управления были пробурены первые две скважины – №1 – Большая труба (глубина (h) 15,5 м) и №2 – Малая труба или «Ключ Молодости» (глубина (h) 8,25 м), из которых был получен самоизлив термальных вод с дебитом порядка 6000 ведер в сутки. Горячая вода с температурой от 30 до 50 °С выступала практически всюду при углублении в аллювий на глубину 0,5 – 0,7 м [Кулаков, 2010].

С 1923 года на курорте был организован фельдшерский пункт с амбулаторией, а с 1924 года организовано постоянное врачебное наблюдение и построено первое ванное здание на 24 ванны.

Первые гидрогеологические исследования Кульдурского источника проведены в 1927 году Я.А. Маковым [Маков, 1938]. В результате разведки в 1927 г. были вскрыты 8 новых источников с дебитом 1 л/с и температурой 63 –72 °С.

В 1930 году Государственным Центральным институтом курортологии были проведены исследования химического состава термальных вод в естественных выходах и в скважинах. Установлен идентичный состав термальных вод во всех точках опробования, т.е. проходя через аллювиальные отложения, термальная вода не смешивается с холодными водами аллювия.

В 1938-1939 гг. проведены комплексные гидрогеологические исследования гидрогеологической экспедицией ЦНИИ курортологии под руководством В.Н. Рогальского [Кулаков, 2010]. В пределах термальной площадки до 1940 года было пройдено значительное число разведочных скважин, небольшой глубины, которые вскрывали разрез аллювиальных отложений и выветрелую часть гранитного массива. Самая глубокая скважина № 2, пройденная в 1938 –1939 гг., имела глубину 23,05 м, скважина № 1, пробуренная в 1927 году, имела глубину 14,27 м. Глубина остальных скважин не превышала 10 – 15 м.

В 1940 году В.И. Валединским [Кулаков, 2010] были проведены опытные работы по выявлению гидравлической связи между эксплуатационными скважинами №1 и №2. До 1950 года работа курорта базировалась на эксплуатации этих двух скважин. Общий дебит скважин №1 и №2 при самоизливе составлял 2,56 л/с (225 м³/сутки) при высоте излива 0,96 м (скв. 1) и 1,42 м (скв.2). В период с 1940 по 1948 гг. на месторождении проводился мониторинг по скважинам №1 и №2. Величина колебаний дебита достигала 30-40% при постоянном химическом составе и температуре термальных вод.

В 1950-1951 гг. разведочно-каптажные работы были проведены ДВГУ под руководством Н.М. Богаткова [Кулаков, 2010]. В этот период были пробурены 3 наклонные разведочные

скважины – №3 (глубина (h) 116,7 м), №4 (глубина (h) 142,5 м) и №5 (глубина (h) 126,0 м). С 1958 по 1959 гг. проводились режимные наблюдения по 5 скважинам: №1 и №2, а также по скважинам №3, №4 и №5, пробуренных в 1951 г. Суммарный излив термальных вод составлял от 1174 до 1410 м³/сут.

В 1959 году Геофизической экспедицией ДВГУ были проведены опытно-производственные электроразведочные исследования на участке Термальной площадки [Кулаков, 2010].

В 1960 году ЦНИИ курортологии инженером Т.Ф. Стойновым было составлено заключение о перспективах увеличения ресурсов Кульдурских терм. Путем измерения расхода р. Кульдур выше и ниже термальной площадки с помощью трапецеидального водослива было установлено приращение расхода в объеме 2073 м³/сутки.

В 1961-1963 гг. В.Е. Сидоровым [Сидоров, 1963] произведены разведочные работы с подсчетом запасов Кульдурского месторождения термальных вод. В этот период были пробурены две разведочно-эксплуатационные скважины (1/61 и 2/61), глубиной по 100 м и три разведочных (3/61, 4/61 и 5/61), глубиной от 80 м до 129,6 м. Из скважин 1/61 и 2/61, а также скважин 3, 4 и 5 после оборудования их специальными оголовками был произведен опытно-эксплуатационный выпуск продолжительностью 12 месяцев (с 5.04.1962 по 13.04.1963 гг.). В результате удалось установить неизменность химического состава и температур термальных вод, отсутствие смешения термальных вод с холодными подземными водами аллювиального горизонта. Запасы термальных вод были утверждены ГКЗ СССР в количестве 1910 м³/сутки (протокол № 4088 от 6.09.1963 г.). Скважины 1/61 и 2/61 были переоборудованы для постоянной эксплуатации термальных вод.

В 1987 г. на курорте были пробурены две скважины 1-87 и 2-87, которые используются и в настоящее время. Глубина скважин не превышает 100 м. Скважина 1/61 ликвидирована в 1996 году, а скважина 2/61 – в 1998 году. Резервная скважина 3-87 используется как наблюдательная. Наблюдательными являются также скважины 3 и 5, пробуренные в 1951 году. Эксплуатационные скважины 1-87 и 2-87 в 1995 году оборудованы задвижками и счетчиками горячей воды СТВГ-100. Систематические регулярные замеры водоотбора термальной воды начались с 1995 года. Также продолжают регулярные замеры уровней и отбор проб воды на химические анализы.

В 2009-2010 гг. были произведены работы по мониторингу и эксплуатационной разведке Кульдурского месторождения с подсчетом запасов на 01.01.2010 г. В.В. Кулаковым. В результате проведенных работ на 1.01.2010 г. запасы Кульдурского месторождения термальных подземных вод для бальнеолечения и теплофикации, оцененные гидравлическим методом,

составляют 2900. м³/сутки, в том числе по категории А – 1570, категории В – 430 и по категории С₂ – 900.

С 2009 г. по 2015 г. особенности химического состава и органического вещества Кульдурских терм в своих работах освещали В.Н. Компаниченко и В.А. Потурай.

1.3. Концепции формирования солевого и газового состава

Вопросы генезиса и влияния геохимической обстановки на трансформацию состава минеральных и термальных вод – это одни из самых сложных и актуальных вопросов в гидрогеологии. Их решение имеет огромное значение не только для геологов и гидрогеологов, но и для бальнеологов и технологов, поскольку эти воды активно используются в курортном хозяйстве и в промышленности при извлечении ценных химических элементов и «зеленой» энергетики.

По мере развития гидрогеологии, накопления большого объема фактического материала, было выдвинуто несколько теорий происхождения минеральных вод [Овчинников, 1963]: 1) инфильтрационная теория; 2) теория ювенильных вод, предложенная Э. Зюссом в 1902 г. и 3) теория ископаемых-погребенных вод.

Теория ископаемых-погребенных вод в настоящее время гидрогеологам известна под названием «седиментационная» теория происхождения подземных вод. Впервые обоснованное заключение о возможности захоронения морских вод в горных породах и о связи их с нефтяными залежами было высказано Н.И. Андрусовым [Овчинников, 1963]. Позже эта теория развивалась А.Д. Архангельским, А.Н. Бунеевым, К.И. Маковым и другими.

Одной из самых молодых теорий происхождения минеральных и термальных вод является теория ювенильных вод. Согласно ей образование большого спектра термальных вод происходит за счет выделения паров из магматических очагов, которые конденсируясь в более холодных горизонтах земной коры, мигрируют по тектоническим разломам и проявляются на поверхности в виде минеральных и термальных источников. Ярким примером терм, формирующихся в таких условиях, являются Мутновский и Узон-Гейзерные геотермальные районы, где источником тепла и летучих для данного типа вод являются близповерхностные очаги кислых магм [Чудаев, 2001]. Ранее группа исследователей [Богатков, 1962; Ломоносов, 1974] считала, что повышенные концентрации микрокомпонентов в азотных термах, например, фтора или вольфрама, и особенности солевого и газового состава непосредственно связаны с ювенильной компонентной. Однако при исследовании механизмов и условий формирования данного типа термальных вод возникали некоторые противоречия, объяснения которых в рамках теории ювенильного происхождения вод было некорректно.

Теория инфильтрационного происхождения минеральных и термальных вод известна с отдаленных времен и первое упоминание относится к I в. до н. э. [Овчинников, 1963]. В дальнейшем она была многократно подтверждена и обоснована многими учеными и исследователями. Теория инфильтрационного происхождения минеральных и термальных вод не потеряла своей актуальности и на сегодняшний день. В настоящее время подавляющее большинство исследователей считает, что формирование низкоминерализованных азотных кремнистых терм происходит в результате проникновения исходных метеорных вод вглубь земли (до 6 км глубиной) по разломам глубокого заложения и тектоническим трещинам. По мере миграции этих вод одновременно происходит нагревание с учетом геотермического градиента местности и выщелачивание вмещающих пород, с последующим выходом терм на дневную поверхность по наиболее ослабленным зонам [Посохов, 1947; Барабанов, Дислер, 1968; Крайнов, 2012].

Метеорное происхождение азотных терм подтверждается изотопными исследованиями стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ [Плюснин и др., 2010; Замана, 2011b; Замана, 2012; Лаврушин, 2012], слабой газонасыщенностью, изотопными отношениями ^{40}Ar , ^{38}Ar , ^{36}Ar , низкой минерализацией и солевым составом [Шуколюков и Толстихин, 1965; Барабанов и Дислер, 1968; Замана, 2011a].

Особенности химического состава напрямую связаны с процессами взаимодействия вода-порода, которые происходят на всем пути миграции термальных вод. Макрокомпонентный состав терм ($\text{HCO}_3\text{-Na}$), небольшие значения минерализации (до 1 г/л) напрямую связаны с водовмещающими кристаллическими породами, в основном представленными гранитами и гранодиоритами. Основным источником таких микрокомпонентов, как, например, кремний, фтор, алюминий, вольфрам, молибден и другие, являются эндогенные алюмосиликаты разного состава [Seeling, Bucher, 2010; Замана, 2010; Шварцев, 2017].

Достаточно высокие значения температур, которые могут достигать и 100 °C, при минерализации, не превышающей 0,5 г/л, могут говорить о том, что механизм циркуляции данного типа вод предполагает относительно быстрое прохождение через зону питания, погружение через ослабленные зоны на соответствующие максимальным глубины формирования и подъем через высокопроницаемые разломные зоны на дневную поверхность. Также следует обратить внимание, что температурный режим разгрузки терм непосредственно контролируют фильтрационные свойства разломной зоны, при том, что на территории исследования отсутствует аномалия температурного поля.

Дополнительными индикаторами геохимических условий взаимодействия терм с водовмещающими породами выступают РЗЭ и микрокомпоненты [Вах и Харитоновна, 2010; Чудаев и др. 2016; Харитоновна и др., 2020; Челноков и др., 2020].

Газовая фаза данного типа вод состоит главным образом из азота (N_2) более чем на 90% [Барабанов и Дислер, 1968; Харитонов и др., 2020]. Такие газы, как кислород (O_2), углекислый газ (CO_2), благородные газы (He, Ne, Ar), относятся к второстепенным, их суммарное количество не превышает 10 об.%.

Новый взгляд на формирование подземных вод, в том числе и азотных терм в рамках инфильтрационной теории был предложен д.г.-м.н. профессором ТПУ, академиком РАЕН Шварцевым Степаном Львовичем. Основная суть концепции заключается в том, что вода непрерывно растворяет первичные минералы, одновременно формирует вторичные минеральные фазы, что приводит к изменению химического состава вод и геохимической среды. При этом состав раствора определяется разностью между количеством химических элементов, поступающих в раствор по мере растворения горных пород, и количеством элементов, связываемых вторичными минералами. Взаимодействие воды с горными породами является эволюционным, стадийным процессом, каждый этап которого характеризуется определённым геохимическим типом вод, набором образованных вторичных минералов и геохимической средой [Шварцев, 1998]. Следуя логике данной концепции, азотные термальные воды представляются более поздним гидрогеологическим явлением в ходе развития структур земной коры по сравнению с углекислыми водами. Азотные термы отражают завершающий этап развития гидротермальной системы. Причиной же роста концентраций макро- и микрокомпонентов и, в том числе азота, является концентрирование этих элементов за счет уменьшения объема воды при ее разложении в процессе гидролиза.

Глава 2. Природные условия района исследования

2.1. Физико-географическое положение объекта исследования

Еврейская автономная область является субъектом РФ, входящим в состав Дальневосточного федерального округа. ЕАО расположена между 47°–49° с.ш. и 130°–135° в.д. Административный центр – город Биробиджан. ЕАО граничит на юге с Китаем, на западе с Амурской областью, на востоке с Хабаровским краем. Месторождение азотных терм, на базе которого функционирует одна из старейших и крупнейших здравниц Дальнего Востока — курорт Кульдур располагается на территории одноименного поселка Кульдур Облученского района ЕАО в 100 км от города Биробиджан, в 77 км от города Облучье. Поселок Кульдур расположен в долине реки Кульдур, в отрогах Буреинского хребта на высоте 365 м над уровнем моря. Географические координаты месторождения – 49°15' с.ш. и 131°31' в.д (Рисунок 2.1).

Численность населения по последней переписи населения 2021 г. в поселке Кульдур составляет 1304 человека. С середины 80-х годов прошлого столетия проявляется тенденция к снижению численности населения в 3 раза (по данным переписи населения в 1989 г. в поселке проживало 4132 человека).

Обеспечение транспортной доступности до поселка Кульдур для населения и отдыхающих осуществляется по железнодорожной ветке и автомобильной дороге. В 2 км от месторождения находится железнодорожная станция Кульдур, относящаяся к железнодорожной ветке Известковая – Новый Ургал. Расстояние до поселка Известковый составляет 30 км. Железнодорожная станция Известковая расположена на Транссибирской железной дороге, к которой примыкает автомобильная трасса федерального значения «Амур-Чита-Хабаровск».

2.2. Рельеф территории

Месторождение Кульдур располагается на территории Малого Хингана, представляющего собой горную страну, состоящую из хребтов Малый Хинган, Помпеевский, Сутарский и Щуки-Поктой (Рисунок 2.2). Малый Хинган отличается сглаженными, волнистыми формами рельефа. Местами между хребтами встречаются участки слабо расчлененных плоскогорий. Верховья рек имеют пологие слабо врезанные долины, которые в средней части часто сменяются узкими сильно заболоченными долинами с крутыми склонами.

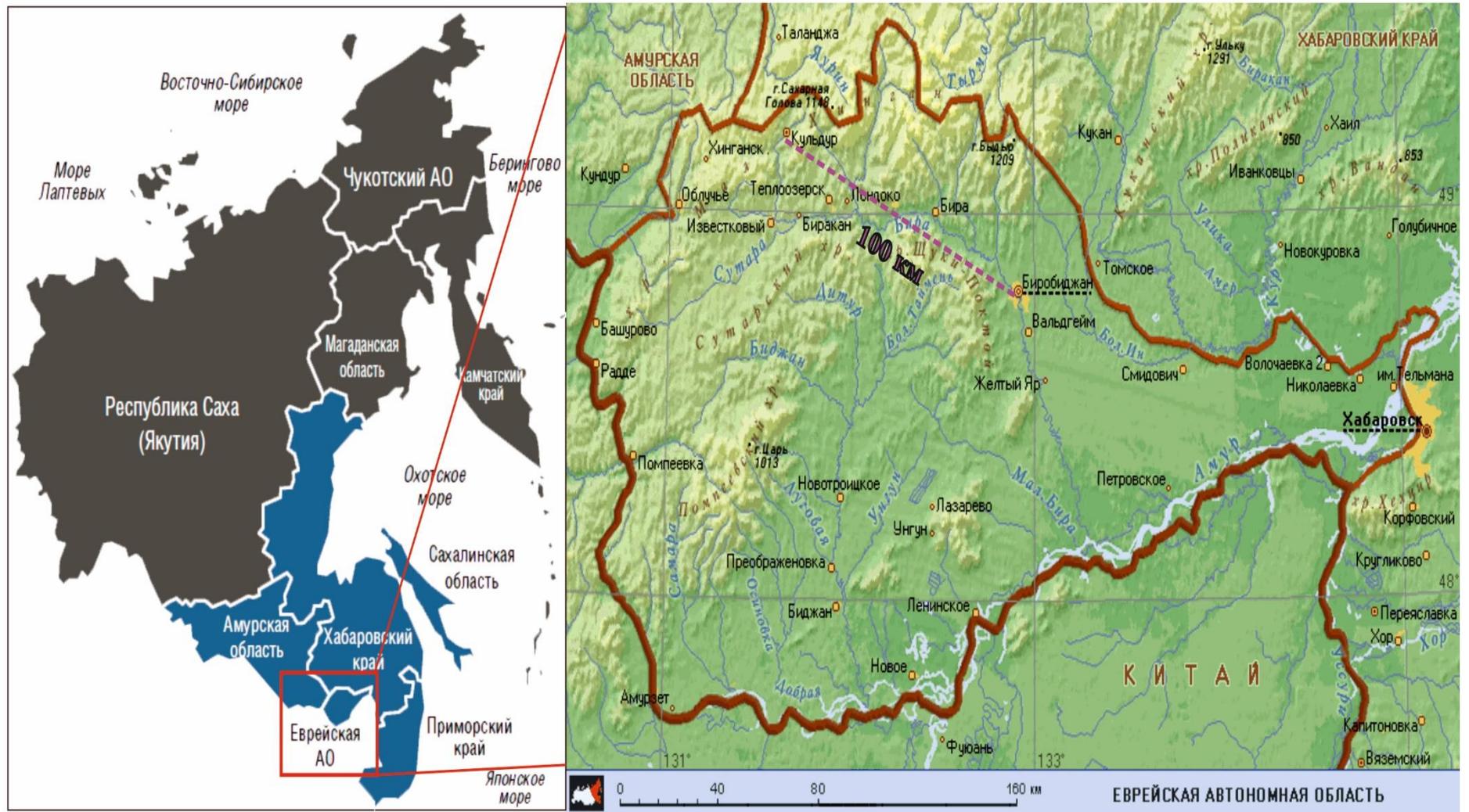


Рисунок 2.1. Месторасположение Кульдурского месторождения термальных вод (Разработан автором)

Преобладающие высоты Малого Хингана — 500–600 м. Наиболее высокие вершины водораздела с бассейном р. Буряя превышают 1000 м. На территории поселка Кульдур высотные отметки достигают 250–400 м. В единичных случаях вершины могут достигать более высоких значений, например, сопка Партизанская (800 м).

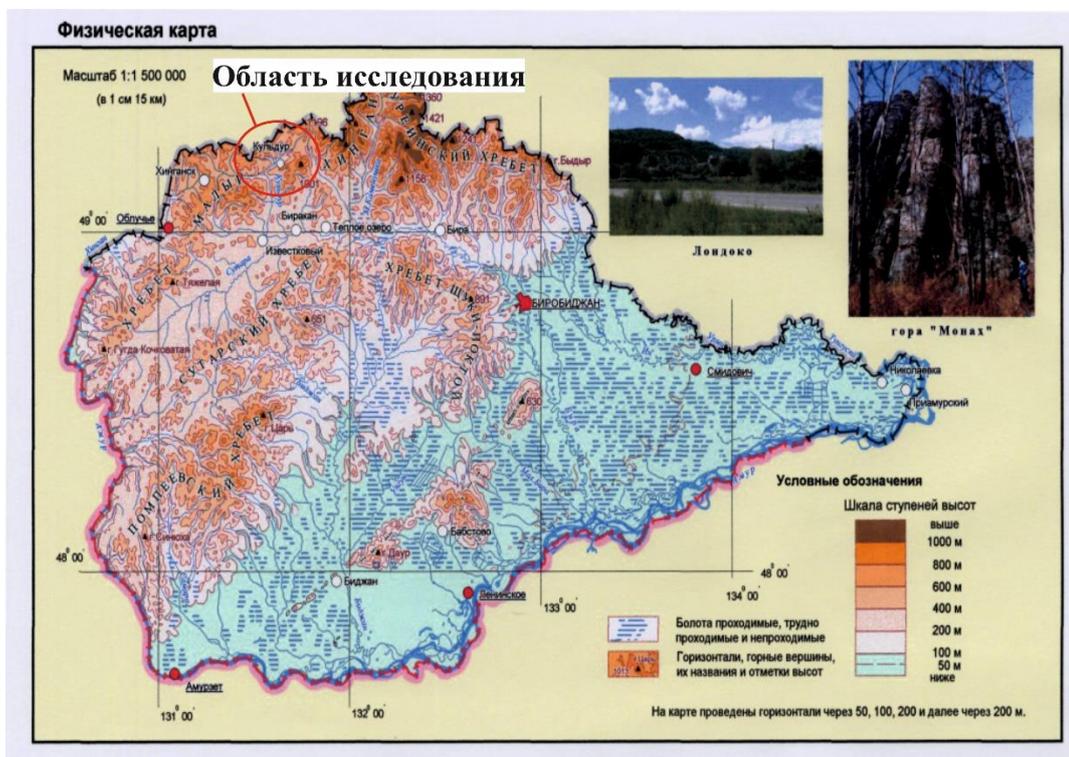


Рисунок 2.2. Рельеф района исследования [Историко-географический атлас, 2006 с дополнениями автора]

2.3. Климатические условия территории

Климат ЕАО континентальный умеренный муссонный. На его формирование оказывают влияние многие факторы: географическое положение, солнечная радиация, циркуляция воздушных масс, характер подстилающей поверхности и так далее.

Основные метеорологические характеристики района обусловлены действием муссонов. Термические различия между Азиатской частью континента и Тихим океаном обуславливают формирование меридиональных потоков, что приводит к появлению устойчивых воздушных течений сезонного характера – муссонов [Хромов, 1956]. Особенностью муссонов Дальнего Востока является наличие двух фаз – летнего и зимнего муссона. В зимний период над Азией формируется азиатский антициклон, а над океаном Алеутская депрессия, поэтому зима, как правило, морозная, малоснежная, так как в зимнее время на территорию района исследования перемещается холодный континентальный воздух умеренных широт, сформировавшийся над сушей [Хромов, 1956]. Самым холодным месяцем года является январь, климатическая норма для которого составляет $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ст. Биракан, а по г. Облучье $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Абсолютный минимум

температуры воздуха — ($-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ в пос. Кульдур) (Рисунок 2.3). Продолжительность зимнего сезона может достигать 4,5–5 месяцев: начинается зима в конце октября – начале ноября и длится до конца марта начала апреля.

На летний муссон оказывает действие Азиатская депрессия и Тихоокеанский антициклон [Хромов, 1956]. Летом преобладает циклоническая циркуляция, при этом в первой половине лета преобладают циклоны из Монголии и Забайкалья, а во второй – циклоны идут с юга и юга-запада. В связи с этим с июля по сентябрь выпадает до 80-90% годового количества осадков. Самым теплым месяцем является июль, климатическая норма $+19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ст. Биракан), $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ст. Облучье), дневные температуры воздуха могут достигать $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 2.3).

Переходными периодами между муссонами выступают весна и осень. Погода в это время неустойчивая, так как происходит быстрая смена циклонических вторжений [Петров, 2000]. Весна наступает в конце марта и может длиться до начала июня (общая продолжительность около 70 дней).

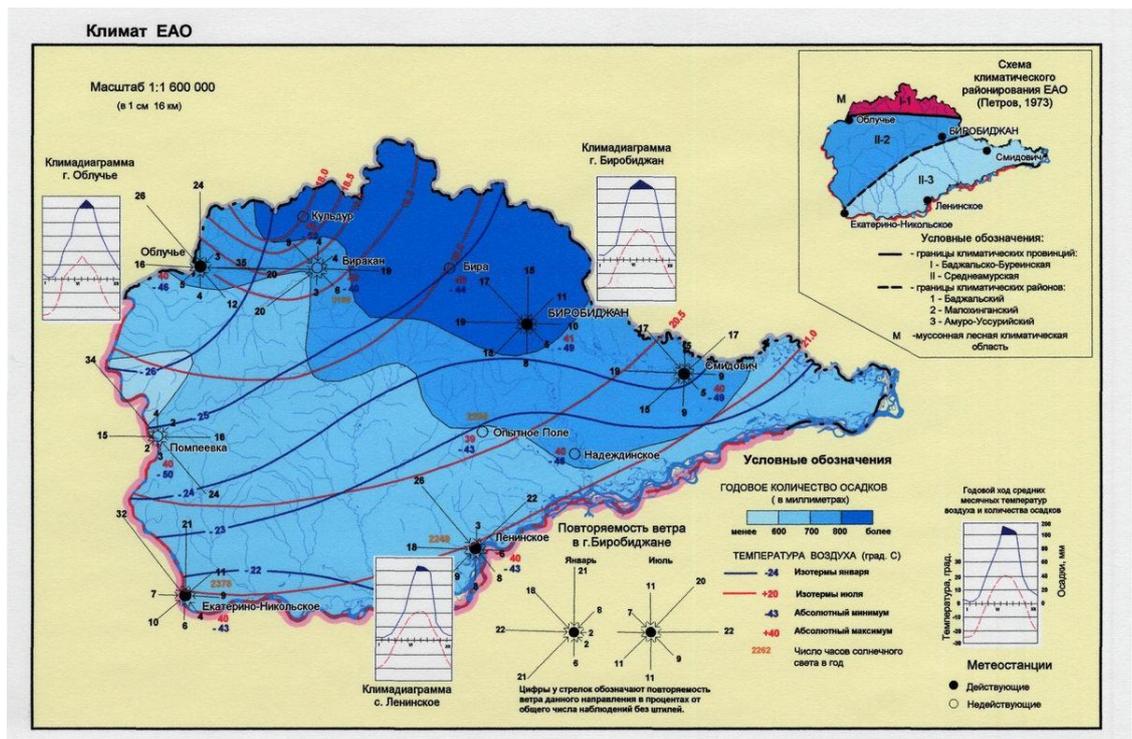


Рисунок 2.3. Климатические характеристики Еврейской автономной области [Историко-географический атлас, 2006]

Среднегодовая температура в ЕАО колеблется в пределах от $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По количеству осадков район относится к зоне достаточного увлажнения (600–800 мм). Наибольшее количество (более 800 мм) осадков выпадает в предгорных районах. Годовая норма осадков (50% обеспеченность) по ст. Биракан составляет 681 мм, по ст. Облучье – 746 мм. Распределение осадков в течение года неравномерно и характеризуется резко выраженной

сезонностью. Основное количество осадков выпадает в теплый период ~ 618–665 мм соответственно, так как одной из характерных особенностей муссонного климата является концентрация осадков в теплое время года. Максимум осадков приходится на июнь – август в зависимости от особенностей года и в среднем составляет от 114 до 160 мм. Наибольший суточный максимум осадков составил 177 мм (1949 г.) [Кулаков, 2010].

Образование устойчивого снежного покрова происходит в начале второй декады ноября. Максимальная высота снежного покрова от 10 до 50 см в зависимости от метеоусловий года (климатическая норма 22 см), рельефа и подстилающей поверхности (в среднем составляет до 16–35 см). При этом максимальные запасы воды в снежном покрове на начало периода снеготаяния составляют от 13 до 73 мм. Число дней с устойчивым снежным покровом колеблется от 120 до 150 в горных районах.

Сход устойчивого снежного покрова наблюдается к концу марта и только в наиболее холодные годы к концу апреля. Продолжительность снеготаяния составляет от 10 до 20 суток. Продолжительность безморозного периода составляет от 102 до 141 дней в год, климатическая норма – 128 дней.

2.4. Гидрография

Река Кульдур берет начало на южных склонах хребта Малого Хингана в 5,5 км к юго-востоку от разъезда Перевального, протекает по гористой местности и, сливаясь у станции Биракан с рекой Сутара, образует р. Большая Бира (Рисунок 2.4).

Общая протяженность р. Кульдур – 64 км, общая площадь водосбора 1110 км², общее падение реки 446 м, средний уклон 7°. Максимальные уклоны приходятся на верхнее течение (до 40°), ближе к устью уклоны значительно уменьшаются и на участке впадения р. Кимкан составляют около 3 ‰, при этом абсолютная высота водосбора понижается с 660 м до 240 м [Кулаков, 2010].

Основные притоки: Большой Колоболок (протяженность – 19 км, впадает с левого берега на 48 км от устья), Олоно (протяженность 32 км, впадает на 38-ом км) и Кимкан (протяженность 31 км, впадает с правого берега на 11-ом км от устья).

Долина реки хорошо разработана, ограничена крутыми залесёнными склонами. Ширина её в верховьях реки по дну 60–150 м, ниже, до устья, р. Олоно она узкая 0,6–0,9 км, на остальном протяжении 1,3–1,5 км.



Рисунок 2.4. Река Кульдур, проходящая в непосредственной близости от месторождения термальных вод: А – Река Кульдур (Фото Харитоновой Н.А., 2018 г.); Б – Слив термальных вод в реку (Фото Баку М.Е., 2015 г.); В – Вид на Термальную площадку (Фото Ляминой Л.А., 2019 г.)

Ширина русла р. Кульдур в черте пос. Кульдур составляет 9–12 м, выше поселка сужается до 5–7 м. Глубины реки Кульдур от устья до впадения в р. Малый Кульдур составляют 0,3–0,7 м, ниже – 0,8–1 м. Дно русла каменисто-галечное. Скорости течения на плесовых участках 1–2 м/с, на перекатах до 3 м/с.

За счет дождей обеспечивается в среднем 50–70% годового стока, на снеговое питание приходится 10–20%, на подземные воды – от 10 до 30% в зависимости от метеословий года.

В годовом ходе уровня воды хорошо выражено чередование резких подъемов и спадов в теплую часть года и низкое устойчивое положение уровня воды в холодное полугодие.

Наибольшие уровни воды наблюдаются в период выпадения обильных муссонных осадков, чаще всего в период июль (вторая половина) – август. Но формирование высоких дождевых паводков нередко происходит и в мае – июне. Летняя межень на реках в отдельные годы практически не выражена. Это объясняется частыми дождями, оттаиванием мерзлоты,

таянием наледей. Понижения уровней бывают между отдельными паводками. Лишь в маловодные годы на гидрографах хорошо просматривается меженный период.

Река Кульдур относится к горному типу рек, имеет хорошо выраженный паводковый режим. В течение теплого периода года на реке формируется от 5 до 10 паводков. Максимальные уровни воды могут наблюдаться в любом месяце с апреля по октябрь, но наиболее часто – в июле.

Максимальная годовая амплитуда колебания уровня воды составляет 1–1,5 м. При прохождении высоких паводков пойма может затопляться на глубину 0,5–1 м.

Глава 3. Методы и методика исследований

3.1. Принципы отбора проб

Для исследования химического, изотопного и газового состава в 2015, 2018–2020 гг. были отобраны пробы из термальных скважин, реки Кульдур, а также проба атмосферных осадков. На месте отбора проб были произведены измерения нестабильных параметров (рН, Eh, температура, электропроводимость, HCO_3^- (CO_3^{2-})).

Пробы воды отбирались при самоизливе из эксплуатационных и наблюдательных скважин.

Пробы воды на макрокомпоненты собирали в две полиэтиленовые бутылки объемом 20 мл, которые заполнялись водой «под пробку». Образцы для катионного анализа были подкислены (HNO_3) до $\text{pH} \approx 2$, в то время как образцы для анионного анализа не консервировались.

Пробы на микроэлементы отбирались в боксы объемом 10 мл. Перед заполнением воду фильтровали с помощью одноразовых фильтров 0,45 мкм (μm). Пробы подкисляли (HNO_3) до $\text{pH} \approx 2$.

Пробы воды на изотопы ^{18}O , ^2H не фильтровались и помещались в стеклянные пробирки объемом 50 мл. Проба заполнялась «под пробку» и герметично закрывалась крышкой.

Пробы воды на содержание трития отбирались в стеклянные бутылки, объемом 1,5 л.

Пробы газа отбирались в несколько емкостей, предназначенных для разных видов аналитических исследований. Для химических и изотопных исследований газовой фазы пробы отбирались в стеклянные бутылки объемом 0,2–0,5 л методом вытеснения. Бутылка предварительно заполнялась водой из источника, затем переворачивалась вверх дном и помещалась в источник так, чтобы в нее не попал атмосферный воздух. Вода из бутылки вытеснялась выделяющимся газом, собираемым пластиковой воронкой. Бутылка заполнялась спонтанным газом и закрывалась под водой резиновой пробкой. Внутри оставлялся небольшой водяной затвор высотой 2–3 см. Обычно из одного источника отбиралось 3–4 бутылки газа. В них определялся общий химический состав (концентрации N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ar, He, H_2), изотопный состав инертных газов (He, Ne, Ar) и изотопный состав углерода углекислоты и азота [Лаврушин, 2012].

Впервые для пород второй фазы тырмо-буреинского комплекса Пионерского массива был выполнен целый комплекс минералогических и химических исследований. Образцы твердокаменного материала были отобраны в процессе полевых работ, произведенных в 2018 и

2019 г. на месторождении Кульдур. Все исследования проводились в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН.

3.2. Аналитические методы исследования

Аналитические методы исследования для проб воды. Химический анализ воды на макро- и микрокомпоненты был произведен в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Методом ICP-MS на приборе Agilent 7700 (Agilent Techn., США) были определены РЗЭ и микроэлементы. Точность определения микрокомпонентов составляла не менее 5% RSD. Катионы и анионы определялись методом ионной хроматографии на хроматографе HPLC-10AVp (Shimadzu, Япония), а органический углерод – методом ИК-детектирования на анализаторе ТОС-V (Shimadzu, Япония). Гидрокарбонат HCO_3^- и карбонат CO_3^{2-} ионы определялись в лаборатории МГУ им. М.В. Ломоносова методом титрования.

Измерение содержания трития было выполнено в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН. Для измерения трития использовался β -счет на низкофоновом жидкостинцилляционном спектрометре QUANTULUS – 1220 с предварительным электролитическим обогащением. Обогащение выполнялось в две стадии, для чего использовалось 12 электролизеров первой и 15 электролизеров второй ступени. Предварительное двухступенчатое обогащение на электролизной установке позволило существенно снизить предел обнаружения трития до рекордной величины 0,03 ТЕ.

Изотопный анализ ^{18}O и ^2H воды выполнен в аналитическом центре в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН на масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253 (Германия, Бремен). Ошибка измерения составила в среднем $\pm 0,1\%$ и $\pm 0,3\%$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$, соответственно.

Пробы для определения генезиса углерода водорастворенных карбонатов ($\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$) в 2020 г. отбирались в пластиковые бутылки объемом 1.5 л, в которые добавляли реагенты CaCl_2 и NaOH . После полного осаждения углерода, содержимое пропускали через фильтр. Полученный осадок был проанализирован на изотопы ^{18}O и ^{13}C , а также ^{14}C .

Изотопный анализ кислорода ^{18}O и углерода ^{13}C карбонатов выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН с использованием высоковакуумной системы для разложения карбонатов в 100% фосфорной кислоте в вакуумных условиях при температуре 95°C . Очистка выделенного CO_2 произведена методом криогенного разделения. Измерение изотопного состава проведено на изотопном масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Измерения изотопного состава проведены относительно лабораторного стандарта, калиброванного по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и IAEA-CO-8. Результаты измерений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ представлены в общепринятом виде и выражены в промилле

(‰). $\delta = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1)$, где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ — это отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ или $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в образце и стандарте, соответственно. Результаты измерений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ даны в отношении к международным стандартам VSMOW и VPDB, соответственно. Погрешность определения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляла <0.1 ‰ для образцов.

Радиоуглеродное датирование ^{14}C было проведено на образцах высаженного углерода из термальных вод. В ЦКП «Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» Института географии РАН была произведена подготовка образца и графитизация углерода для датирования с применением ускорительной масс-спектрометрии (AMS). Для этого применяется очистка образцов (массой до 1 мг) от посторонних примесей, выделение и/или очистка датирующей фракции. Очистка от загрязнений и посторонних примесей проводится как по стандартным, принятым в радиоуглеродном сообществе методикам (Mook, 1983; Bronk, 2008), так и с использованием методических и методологических разработок лаборатории. Для производства графита используется автоматизированная установка (AGE-3, Швейцария), аналогов которой в России нет. Мишени с графитом были переданы в Университете Джорджии (США) для измерения радиоуглеродного возраста на AMS.

Состав свободного газа исследовался на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» в ГИН РАН. Изотопный состав газовой фазы $\delta^{13}\text{C}_{\text{газ}}$ в CO_2 был определен с помощью комплекса оборудования Delta V Advantage фирмы Thermo Finnigan (Бельгия), включающий элементный анализатор, газовый хроматограф и линию пробоподготовки Gas Bench в МГУ им. М.В. Ломоносова. Изотопный состав углерода выражается отношением $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ или относительной плотностью $\delta^{13}\text{C}$, которая равна: $\delta^{13}\text{C}, \text{‰} = 1000 \cdot [(R_{\text{M}}/R_{\text{S}}) - 1]$, где $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в образце и стандарте. В качестве стандарта принят углерод ископаемого моллюска *Belemnitella americana* из слоев формации PD (Пи Ди) в Южной Калифорнии (обозначается как PDB, а в последнее время используют Венский вторичный стандарт, обозначаемый как VPDB). Для стандарта PDB $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,01125$, а величина $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = 0$.

Измерения изотопного состава азота ^{15}N в исследуемых газах были выполнены на масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890 (ГХ), изотопного масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен) и газового коммуникатора GC Combustion Interface II (ThermoFinnigan, Германия, Бремен), который служит для совместной работы газовых изотопных масс-спектрометров с газовым хроматографом (ГХ). Необходимый для анализа объем пробы (~ 5-500 мкл) отбирается газовым шприцом соответствующего номинала и вводится в ГХ, где на капиллярной хроматографической колонке происходит разделение газовой смеси (пробы) на составляющие по времени выхода из неё. Регистрация аналитических сигналов и получение результатов измерений выполняется при помощи специальной компьютерной программы ISODAT NT v. 2.5

SP 2.34. Анализ проб проводился в Центре изотопных исследования ВСЕГЕИ (СПБ). Изотопный состав легких стабильных элементов принято измерять в форме смещения по сравнению с общепринятыми международными стандартами. Для анализа азота используется стандартный образец – атмосферный воздух ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ vs air- N_2). Величина δ вычисляется по формуле: $\delta = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1)$, где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ - отношение изотопов в образце и в стандарте, соответственно. Для азота: $\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \{[(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sa}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{st}}] - 1\} \times 1000$. Ошибка измерения составляет $\sim 0,3\text{‰}$.

Анализ изотопных соотношений $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, ^{84}Kr , ^{132}Xe производился в геологической службе Японии, в Национальном Институте передовых промышленных наук и технологий. Для измерения концентраций растворенных благородных газов и их изотопных отношений сначала были удалены активные газы, а затем каждый компонент благородных газов отделялся в ловушке, следуя процедуре, подробно описанной Nagao и др. [Sumino, 2001].

Аналитические методы исследования для образцов пород.

Определение главных элементов в пробах твердокаменного материала производилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Electron Corporation, США) в лаборатории аналитической химии. Для выполнения химической пробоподготовки используются системы микроволнового разложения MARS (SEM Corp., США), и SPEEDWAVE (BERGHOF, Германия), позволяющие сократить время подготовки пробы к анализу за счет высоких температур и давления реакционной смеси, получаемых в поле микроволнового излучения.

Исследование химического состава образцов породы производилось методом ICP-MS с определением элементов Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th, U в лаборатории аналитической химии на спектрометре Agilent 7500 (Agilent Techn., США). Для определения содержаний малых элементов методом ICP-MS проводилось кислотное разложение. Для калибровки чувствительности масс-спектрометра по всей шкале масс были использованы стандартные растворы, включающие все анализируемые элементы. Относительная погрешность определения содержаний главных и малых элементов составила 3-10%.

Кроме того для разложения твердых образцов используется метод открытого кислотного разложения в тефлоновой и платиновой посуде. Для вскрытия образцов со сложной матрицей используется сплавление навески образца с метаборатом лития.

Производилось определение минерального и химического состава пород в ДВГИ ДВО РАН в лаборатории рентгеновских методов исследования (под руководством А.А. Карабцова).

Рентгеноспектральный микроанализ производился на электронно-зондовом ВДС/ЭДС комбинированном четырехканальном микроанализаторе JXA-8100 (Япония). Энергодисперсионный спектрометр INCA-sight производства Oxford Instruments (Великобритания) позволяет выполнять анализ образца одновременно на все элементы в диапазоне от В до U. Аншлифы должны быть размером не более 25×25×20 мм. Для проведения анализа образцы напыляют проводящим покрытием (углеродом) в вакуумном напылителе компании Jeol.

Для визуализации и измерения пространственной структуры образцов без их химической и механической обработки был использован микротомограф SkyScan 1272 (Bruker, Бельгия). В процессе съемки фиксируются теневые изображения образца, и на их основе выполняется реконструкция виртуальных поперечных сечений объекта с использованием 256 градаций серого цвета. Размеры допустимых для съемки образцов не должны превышать 7,5 см в любом измерении (Рисунок 3.1).

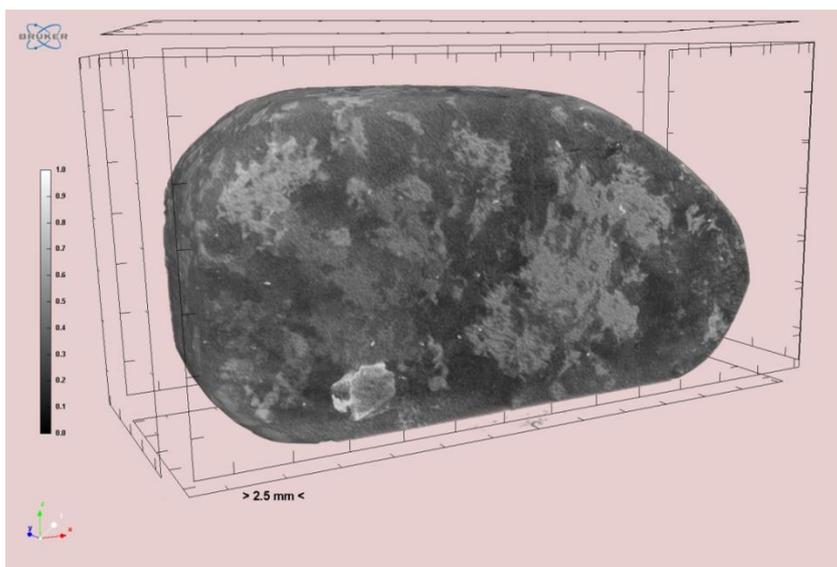


Рисунок 3.1. Гранодиорит второй фазы тырмо-буреинского комплекса ($\gamma\delta_2C_{2-3t}$) (Образец К-1). Фотография получена на микротомографе SkyScan 1272 (Фото Ляминой Л.А., 2019 г.)

3.3. Методы определения глубинных температур

Геотермометры в гидрогеологических исследованиях могут быть использованы для оценки пластовых температур. Принцип работы геотермометров основан на температурно-зависимых реакциях взаимодействия вода-порода, поэтому выбор типа геотермометра для установления температуры каждого конкретного «резервуара» должен определяться химическим типом воды, P-T условиями химического равновесия и типом водовмещающих толщ.

В данной работе для расчетов были использованы Na-K [Fournier, 1979; Giggenbach, 1988] и силикатные геотермометры [Fournier, 1977; Giggenbach et al, 1983]:

Na-K геотермометр [Fournier, 1979]:

$$T, ^\circ\text{C} = [1217/(1,483 + \log(\text{Na}/\text{K}))] - 273,15 \quad (1),$$

где Na и K в мг/л.

Na-K геотермометр [Giggenbach, 1988]:

$$T, ^\circ\text{C} = [1390/(1,75 + \log(\text{Na}/\text{K}))] - 273,15 \quad (2),$$

где Na и K в мг/л.

Si-геотермометр [Fournier, 1977]:

$$T, ^\circ\text{C} = [1032/(4,69 - \log(\text{SiO}_2))] - 273,15 \quad (3),$$

где SiO₂ – концентрация SiO₂ в мг/л.

Si-геотермометр [Giggenbach et al, 1983]:

$$T, ^\circ\text{C} = [1000/(4,55 - \log(\text{SiO}_2))] - 273,15 \quad (4),$$

где SiO₂ – концентрация SiO₂ в мг/л.

Глубину формирования термальных вод можно вычислить, используя данные о температуре формирования и геотермическом градиенте:

$$H = \frac{T}{\gamma} \quad (5),$$

где H – это глубина формирования термальных вод, T – температура формирования, γ – геотермический градиент.

3.4. Методы гидрогеологического моделирования

На основе полученных данных в полевых исследованиях в 2015, 2018-2020 гг., ознакомлении с опытом зарубежных исследователей была разработана 2D гидрогеологическая схема фильтрации и массопереноса высокотемпературного флюида по вертикальному разлому из глубинных горизонтов земной коры к поверхности для термального месторождения Кульдур. Численное решение задачи было выполнено на основе программного кода FEFLOW, в основе которого лежит метод конечных элементов (МКЭ). Более подробно описание модели и результаты моделирования приведены в главе 8.

Глава 4. Геологическое строение района

4.1. Геологические условия района исследования

Геология. Кульдурское месторождение азотных термальных вод расположено на территории Пионерского гранитного массива, площадью в 400 км². Пионерский массив слагают породы в основном второй фазы тырмо-буреинского комплекса ($\gamma\delta_2C_{2-3t}$) совместно с породами первой и четвертой фазы (Рисунок 4.1). Породы тырмо-буреинского комплекса слагают пять крупных массивов — Пионерский, Сутарский (300 км²), Артамохинский (80 км²), Тарагайский (20 км²) и Батумский (24 км²) [Добкин, 1999].

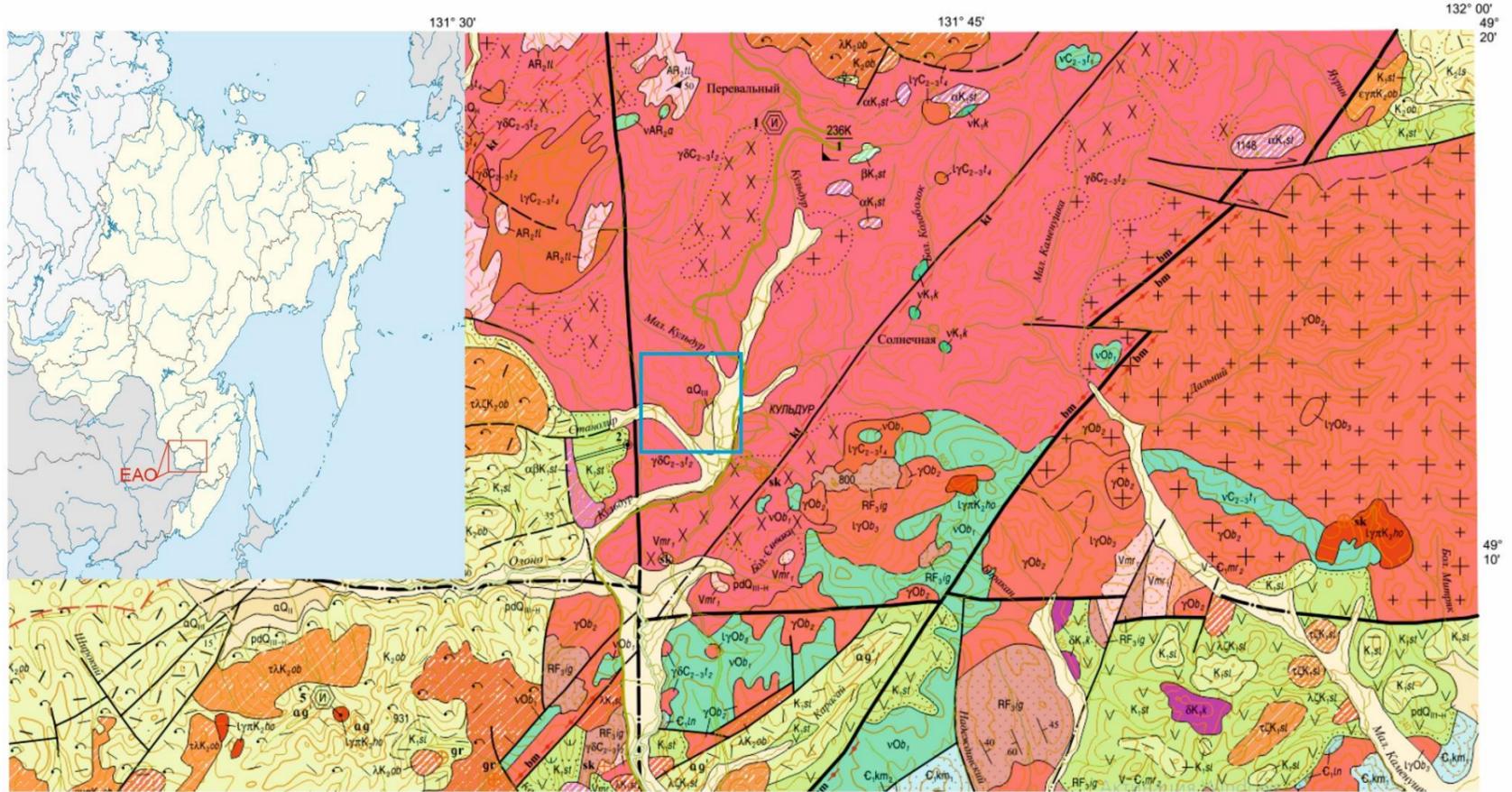
Пионерский массив по геологическим и геофизическим данным имеет пластинообразную форму [Добкин, 1999]. Породы представлены кварцевыми диоритами, гранодиоритами и гранитами.

В верховье р. Кульдур обнаружены штоки лейкогранитов четвертой фазы ($1\gamma_4C_{2-3t}$), также встречаются дайки лейкогранитов, пегматитовые и аплитовые жилы, которые прорывают интрузивные тела тырмо-буреинского комплекса (Рисунок 4.2) [Lyamina, 2020].

Тектоника. Территория исследования расположена в юго-западной части Мало-Хинганского блока Восточно-Буреинского выступа фундамента Буреинского срединного массива. Фундамент Буреинского массива имеет гетерогенное строение. В нем выделяют четыре структурных этажа: позднеархейский – протогеосинклинальный, байкальский – перикратонного прогиба, а также каледонский и герцинский – орогенно-активизационные [Добкин, 1999]. Два последних этажа (каледонский и герцинский) сформировали Туранскую плутогенную область, охватившую весь Восточно-Буреинский выступ.

Каледонский этаж представлен бибобиджанским комплексом – ордовикской габбро-гранитовой формацией, слагающей небольшие интрузии площадью до 160 км². Герцинский этаж сложен тырмо-буреинским комплексом – средне-позднекаменноугольной габбро-гранодиорит-гранитовой формацией, слагающей крупные «плитообразные» интрузии, маскирующие структуры раннего докембрия и Кимканского прогиба. Окончательная консолидация Буреинского массива, как жесткой структуры, произошла именно после герцинского этапа тектоногенеза.

В дальнейшем район исследования развивался как часть сводово-глыбового поднятия, и к началу мела на дневную поверхность были выведены палеозойские гранитоиды. Начиная с мелового периода, данный регион был вовлечен в активную вулканическую деятельность,



Условные обозначения

КВАРТЕР	ГОЛОЦЕН	aQ_n	Аллювиальные валунно-галечные отложения, галечники, пески, глины, илы, торф (3-8 м)	<p>Вулканические породы</p> <p>1 2 3 4 5</p> <p>Кислого состава: 1-риолиты; 2-игнибриты риолитов анортоклазовые; 3-игнибриты риолитов плагиоклаз-анортоклазовые; 4-преимущественно туфы риолитов; 5-автомагматические брекчии риолитов</p> <p>Среднего состава: 1-преимущественно лавы андезитов; 2-преимущественно лавы андезибазальтов</p> <p>Туфопесчаники</p> <p>Интрузивные породы</p> <p>1 2 3</p> <p>1-граниты среднезернистые; 2-граниты крупнопорфиробластические; 3-кварцевые диориты</p>		
		pdQ_{III-n}	Пролувиально-делювиальные щебни, глыбы, пески, супеси, глины, дресва, галечники, гравийники (6-20 м)			
		aQ_{III}	Аллювиальные галечники, пески, супеси, суглинки (5-10 м)			
		aQ_{II}	Аллювиальные пески, суглинки, галечники, глины, супеси (6-10 м)			
	ПЛЕЙСТОЦЕН	СРЕДНЯЯ ПОСЛЕДНЯЯ ПОРА	$lyrk_{ho}$		Хингано-олонской комплекс. Лейкогранит-порфиры; грейзены	
			gr			
		ПОЗДНИЙ	ТУРФ-ЛОБЬЯК		K_2ls	Листвинничная свита. Лавы и туфы риолитов и трахириолитов; туффиты, туфоалевролиты, туфопесчаники и туфоконгломераты (355 м)
					K_2ob	Обманийская свита. Игнимбриты риолитов и трахириолитов, туфы риолито, туффиты (более 1000 м)
			СЕЮМАН		lk_{ob}	Субвулканические образования. Игнимбриты и брекчии риолитов, риолиты; риодациты, дациты; субщелочные гранит-порфиры; игнимбриты трахириодацитов, трахириолиты; аргиллизированные породы
					sk	
РАННИЙ		АЛЬБ	K_1st	Солонечная свита. Лавы и туфы риолитов, риодацитов, трахириолитов, туффиты, туфопесчаники и туфоалевролиты (400-900 м)		
			lk_{st}	Субвулканические образования. Риолиты, дациты, трахидациты, аргиллизированные породы		
		АПТ	vk_k	Кульдурский комплекс. Габбро, диориты, кварцевые диориты		
			dk_k			
БАРРЕМ	K_1st	Станолірская свита. Лавы, лавобрекчии, туфы андезитов, андезибазальты и трахибазальты, дациты (473-700 м)				
	ak_{st}	Субвулканические образования. Андезиты, андезибазальты, базальты				
СРЕДНИЙ-ПОЗДНИЙ КАРБОН	О Р Д О В И К	lyC_2-3f_4	Четвертая фаза: лейкограниты			
		gdC_2-3f_2	Вторая фаза: гранодиориты, кварцевые диориты, граниты			
		vc_2-3f_1	Первая фаза: габбро, диориты			
	БИРОБИДЖАНСКИЙ КОМПЛЕКС	$lyOb_3$	Третья фаза: лейкограниты двуслюдяные турмалинсодержащие			
		$gdOb_2$	Вторая фаза: граниты, гранодиориты			
		$vcOb_1$	Первая фаза: габбро, габбро-нориты, лекогаббро, диориты, пироксениты			
	СРЕДНИЙ-ПОЗДНИЙ КАРБОН	C_{km}	Кимканская толща. Нижняя подтолща. Глинистые, кремнисто-глинистые сланцы, алевролиты, песчаники, доломиты (900-1070 м)			
		$V-C_{mr_2}$	Верхняя подсвита. Доломиты, алевролиты и глинистые сланцы (695-900 м)			
		Vmr_1	Нижняя подсвита. Доломиты, магнетиты, глинистые сланцы, риолиты (более 1000 м)			
	ПОЗДНИЙ ПЕРМЬ	RF_3lg	Ичиганская свита. Песчаники, алевролиты, глинистые сланцы, прослои доломитов (более 1000 м)			
VAR_2a		Амурский комплекс метагаббро				
ПОЗДНИЙ АРХЕЙ	AR_2ll	Амурская серия. Туловчихинская свита. Плагиогнейсы и гнейсы двуслюдяные и биотитовые, амфиболиты (2160 м)				

Мигматизированные породы	
Контактные рогики	
Тектониты: 1-катаклазиты; 2-бластомилониты	
Скарны	
Тела метасоматитов не выражающиеся в масштабе карты: 1-скарны; 2-гематитизированные породы	
Граница поля распространения высокотемпературных пропилитов	
между разновозрастными геологическими подразделениями: а-достоверные, б-предполагаемые	
несогласного залегания стратиграфических подразделений	
между фациально разными образованиями одного возраста	

Разрывные нарушения			
Кинематический тип разломов	Достоверные		
	Главные		Прочие
	Выходящие на поверхность	Перекрываемые рыхлыми образованиями	Выходящие на поверхность
	Перекрываемые рыхлыми образованиями		Перекрываемые рыхлыми образованиями
Разломы сложной морфологии			

Рисунок 4.1. Геологическая карта района исследования на основе Государственной геологической карты [по Добкину С.Н., 2000]



Рисунок 4.2. Обнажение массива гранодиоритов с дайками в 10 км вверх по течению р. Кульдур (Фото Ляминой Л.А., 2019 г.)

особенно ярко проявившуюся в сеномане, когда были сформированы мощные покровы игнимбритов обманийской свиты.

С конца мела и до олигоцена происходило выравнивание рельефа и формирование кор выветривания в условиях влажного субтропического климата. В конце неоплейстоцена неотектонические движения привели к образованию комплекса четвертичных террас и формированию современного рельефа.

Разрывные нарушения. Район исследования входит в область активной сейсмической деятельности. Это область постоянно обновляющихся тектонических нарушений. Разломы в данном регионе играют большую роль в формировании территории исследования. Выделяют разломы нескольких направлений: меридиональные, северо-восточные, субширотные и северо-западные. Самыми древними по времени заложения являются меридиональные разломы. Они представляют собой крутопадающие сбросы. Главным из них является Меридиональный разлом, который протягивается вдоль долины реки Кульдур на юг в бассейн реки Сутары [Добкин, 1999]. Кульдурское месторождение термальных вод приурочено к узлу пересечения Меридионального разлома и оперяющего его нарушения круто ($70-85^{\circ}$) падающего на северо-восток.

Вмещающие породы в пределах тектонического нарушения на территории месторождения Кульдур гидротермально изменены и часто наблюдаются каверны, а также и

залеченные вторичными минералами трещины. Стенки каверн и трещин покрыты отложениями вторичных минералов разных генераций (кальцит, кварц, гидрослюда и др.). Окружающие место разгрузки термальных вод (жерло) породы, как правило, представляются практически водонепроницаемыми по сравнению с проницаемостью образований непосредственно в жерле разгрузки.

4.2. Петрографическая характеристика гранитоидов Пионерского массива

Породы представлены в разной степени измененными гранодиоритами (Рисунок 4.3), характеризующиеся массивными и участками гнейсовидными текстурами [Перчук и др, 2015]. Это светло-серые, практически белые, при обогащении биотитом, имеющие вкрапленники темных минералов, среднезернистые, реже – крупнозернистые, большей частью порфировидные.

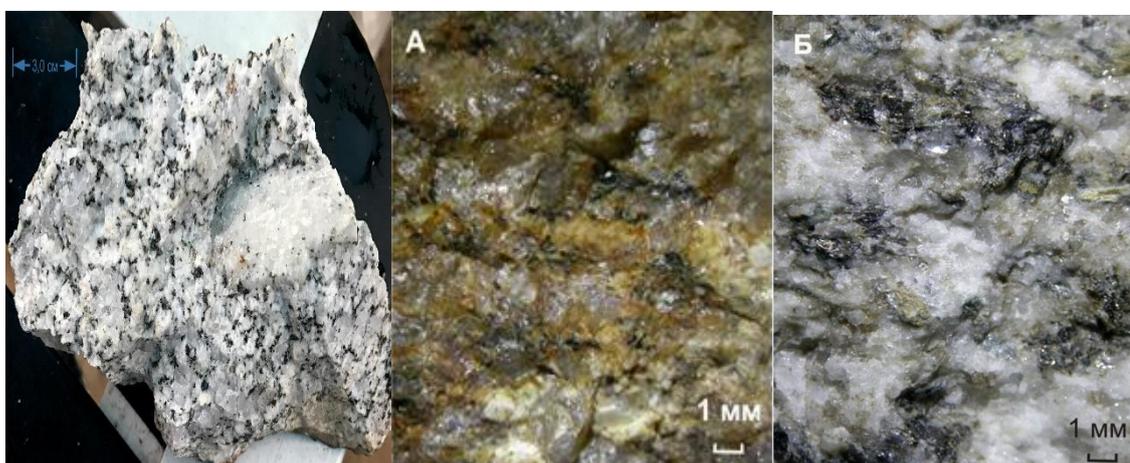


Рисунок 4.3. Общий вид образца гранодиорита, отобранного с месторождения Кульдур. А- гранитоид с гнейсовидной текстурой, образец К-1; Б – гранитоид с массивной текстурой, обр. К-2 (Фото Ляминой Л.А., 2020 г.)

Главными породообразующими лейкократовыми минералами в исследуемых гранодиоритах являются кварц (Q), калиевый полевой шпат (КПШ) и плагиоклаз (Pl). Среди них значительно преобладают плагиоклаз и кварц, причем размеры их варьируют от 1 до 5 мм. Кварц преимущественно серый, темно-серый, водянопрозрачный, реже молочно-белый. В породе кварц встречается в количестве 25–30%. Он, в основном, ксеноморфен и выполняет интерстиции между кристаллами полевых шпатов [Lyamina, 2020].

Среди фемических минералов первичным породообразующим минералом является биотит. Он встречается в виде отдельных индивидов размером от 0,1 до 1 мм, либо формирует агрегатные скопления.

Исследуемая горная порода интенсивно изменена. При микроскопическом исследовании устанавливаются элементы диаблостовой, метасоматической, прожилково-сетчатых и

катакластических структур. В ней новообразованный минеральный комплекс может достигать 70-80 %. В его составе принимают участие карбонат, хлорит, кварц, гидробиотит, серицит, каолинит, апатит, пирит, причем для последнего характерно развитие по плоскостям спайности полевых шпатов (Рисунок 4.4). Темноцветные минералы замещены хлоритом и эпидотом. Степень их замещения варьируется от 0 до 95 %.



Рисунок 4.4 Развитие тонкой вкрапленности пирита (белое) вдоль спайности полевого шпата. Полированный штуф. Образец К-4 (Фото Зинькова А.В., 2019 г.)

Хлорит выполняет полные, реже частичные псевдоморфозы по биотиту. В процессе замещения сохраняются реликты биотита.

Новообразованный биотит формирует агрегатные скопления, которые иногда имеют сферолитовый облик. Также он принимает участие в сложении мономинеральных микропрожилков.

Карбонат выполняет частичные псевдоморфозы по полевым шпатам и участвует в сложении микропрожилков преимущественно карбонатного состава (Рисунок 4.5).

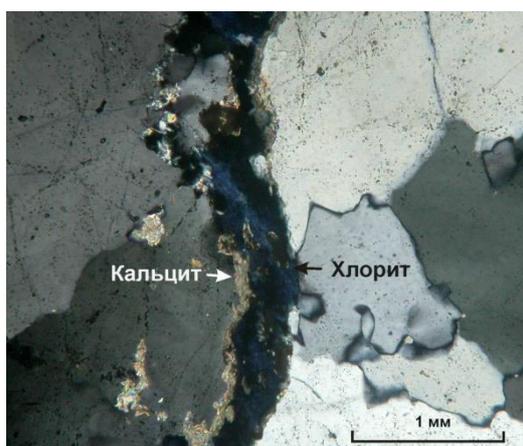


Рисунок 4.5 Новообразованные минеральные фазы (кальцит и хлорит), заполняющие микропрожилки в измененных породах месторождения Кульдур. Ник. +. Образец К-1 (Фото Зинькова А.В., 2019 г.)

Глинистые минералы интенсивно развиваются по полевым шпатам, от типичных пелитовых форм до агрегатных скоплений в ассоциации с серицитом, гидроксидами железа и гидробиотитом. В отдельных случаях по полевым шпатам происходит интенсивное развитие по трещинкам спайности тонкой эмульсионной вкрапленности пирита (Рисунок 4.6).

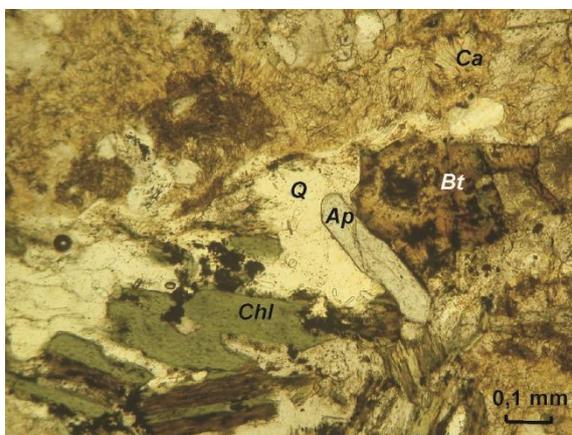


Рисунок 4.6. Общий вид измененной водовмещающей породы месторождения Кульдур. Деформированный кристалл апатита (Ap), развитие кальцита (Ca), кварца (Q) и замещение биотита (Bt) хлоритом (Chl) в граните. Николи //. Образец К-4 (Фото Зинькова А.В., 2019 г.)

В исследуемых образцах гранитоидов наблюдаются мирмекиты по краям агрегатов плагиоклаза и калиевого полевого шпата (Рисунок 4.7).

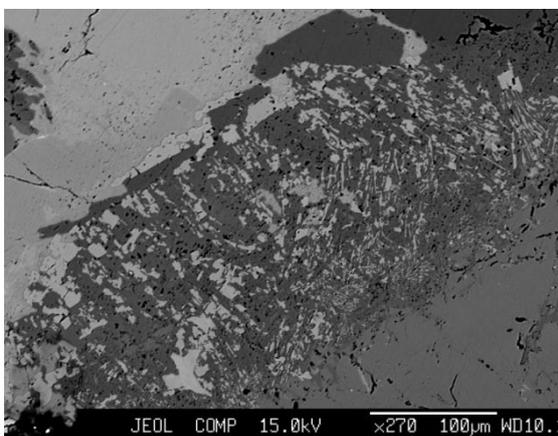


Рисунок 4.7. Фото мирмекитов в гранодиоритах второй фазы тырмо-буреинского комплекса ($\gamma\delta_2C_{2-3t}$). Образец К-1 (Фото Зинькова А.В., 2019 г.)

Также исследуемые гранитоиды характеризуются развитием пироксен-роговообманковой ассоциации (Рисунок 4.8), свидетельствующей об амфиболитизации пироксена при автометаморфизме. Все рассматриваемые породы были подвержены интенсивным изменениям, которые начинались примерно в то же время, что и тектонические деформации, фиксируемые в гранитах по характерным смещениям и гофрированию кристаллов плагиоклаза.

Процент содержания акцессорных минералов в объеме образцов достигает от 5% до 10% (Рисунок 4.9). Акцессорные минералы в исследуемых породах представлены в основном апатитом и цирконом. Реже встречаются сфен, оксиды титана, пирит.

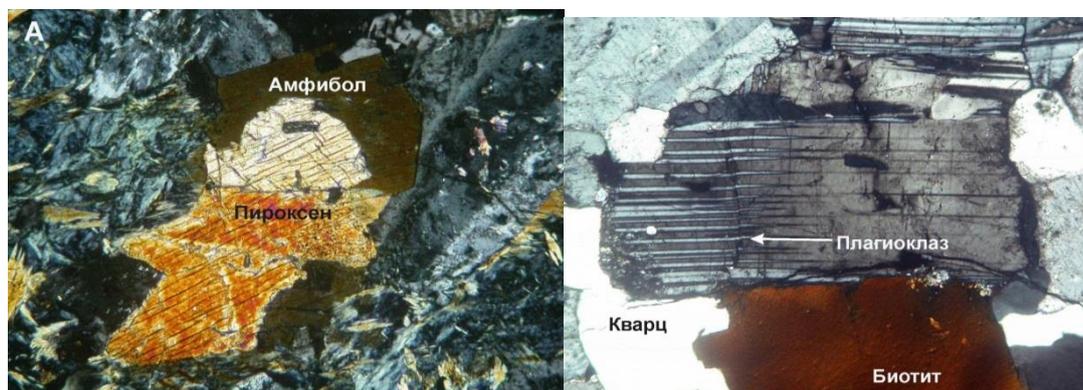


Рисунок 4.8. Фото водовмещающих пород месторождения Кульдур, демонстрирующее: А - Пироксен-роговообманковую ассоциацию в гранитах; Б - Тектонические деформации в гранитах (образцы К-1 и К-2) (Фото Зинькова А.В., 2019 г.)

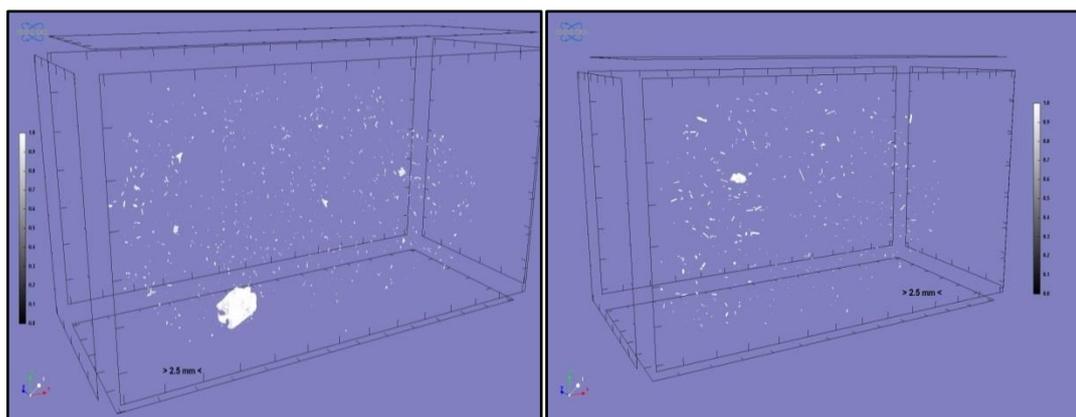


Рисунок 4.9. Характер распределение акцессорных минералов в гранодиоритах (образцы К-1 и К-2) (белым цветом обозначены акцессорные минералы). Фотография получена на микротомографе SkyScan 1272 (Фото Ляминой Л.А., 2019 г.)

Апатит встречается в виде двух генераций. Первичная магматическая генерация представлена раздробленными и деформированными кристаллами (см. Рисунок 4.6). Вторичная метасоматическая генерация встречается в виде тонких удлиненных призм.

Таким образом, вмещающие породы Кульдурского месторождения термальных вод представлены, главным образом, метасоматизированными биотитовыми гранитами, характер изменения которых преимущественно низкотемпературный и представлен пирит-хлорит-карбонатной минеральной ассоциацией, степень проявления которой варьируется в пределах 50-70%.

4.3. Геохимия гранитоидов Пионерского массива

Граниты Пионерского массива характеризуются широкими вариациями содержаниями $\text{SiO}_2 = 61,16 \text{ — } 72,26 \text{ мас.}\%$ и содержаниями щелочей $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 5,25 \text{ — } 6,01 \text{ мас.}\%$ при $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1,39 \text{ — } 4,47$) (Таблица 4.1). На диаграмме $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ — } \text{SiO}_2$ [Middlemost, 1985] исследованные породы Пионерского массива попадают в поле гранодиоритов (Рисунок 4.10). Все проанализированные образцы относятся к умеренным калиевым образованиям ($\text{K}_2\text{O} = 0,96 \text{ — } 2,51 \text{ мас.}\%$). Среди петрохимических особенностей пород можно отметить, что граниты Пионерского массива характеризуются высокими содержаниями Al_2O_3 , изменяющимися от 14,26 до 17,64 мас.%.

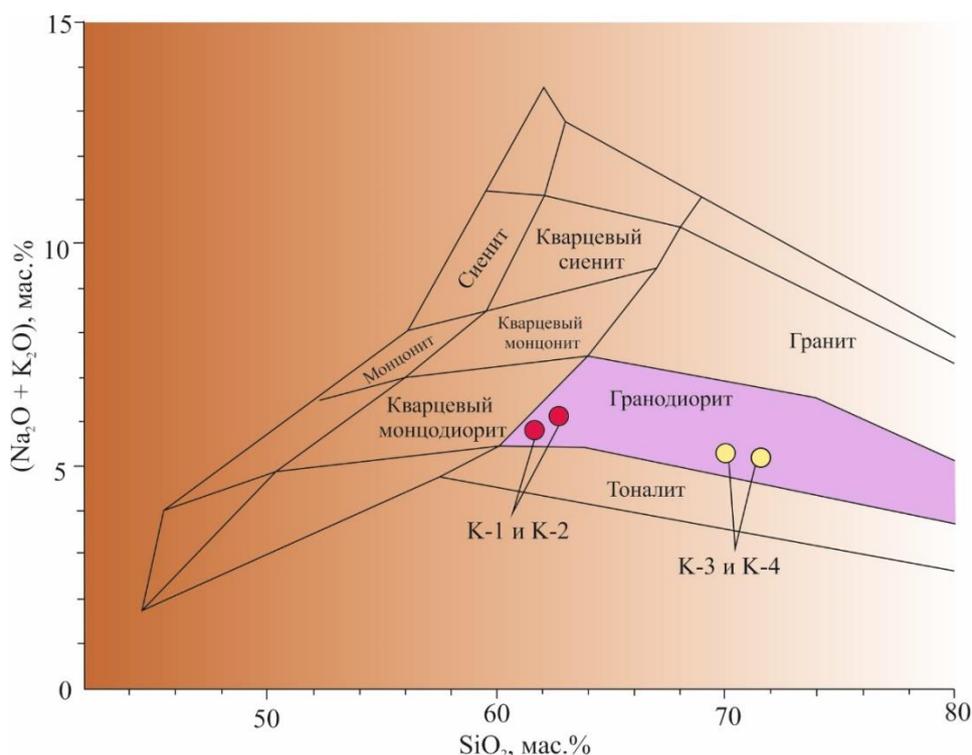


Рисунок 4.10. Классификационная диаграмма $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ — } \text{SiO}_2$ [Middlemost, 1985] для гранитоидов Пионерского массива

Из рисунка 4.10 видно, что отобранные образцы несколько отличаются. Образцы K-1 и K-2 были отобраны в 2018 г. в непосредственной близости от месторождения, а образцы K-3 и K-4 были отобраны в 2019 г. в 10 км вверх по течению реки Кульдур из отвесной стенки, обнажающей гранитоиды Пионерского массива. Образцы пород отличаются по содержанию SiO_2 . Для образцов K-1 и K-2 характерно более низкое содержание SiO_2 61—63 мас. % при слабом преобладании Na_2O над K_2O ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1,4\text{—}1,75$) и более высокое содержание феррических компонентов: $\text{Fe}_2\text{O}_{3_tot} + \text{MgO} = 6,86\text{—}7,78 \text{ мас.}\%$; $\text{TiO}_2 = 0,63\text{—}0,72 \text{ мас.}\%$.

Химический состав (масс.%) водовмещающих толщ месторождения Кульдур

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3_tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O-	ППП	Σ
К-1	61,16	0,72	17,64	5,68	0,09	2,10	4,49	3,68	2,10	0,18	0,30	1,39	99,52
К-2	63,28	0,63	17,21	5,06	0,07	1,80	4,23	3,50	2,51	0,16	0,30	0,85	99,60
К-3	72,26	0,35	14,26	2,62	0,04	0,73	3,18	4,10	1,03	0,14	<0,01	1,00	99,70
К-4	70,23	0,38	15,26	3,33	0,05	0,88	3,46	4,29	0,96	0,14	<0,01	0,9	99,88

Породы имеют высокое суммарное содержание щелочей $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 6,01\text{--}5,78$ мас. % при значении $\text{CaO} = 4,23\text{--}4,49$ мас. %. Образцы К-3 и К-4 имеют содержание SiO_2 70–72 мас. % при резком преобладании Na_2O над K_2O ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 3,98\text{--}4,47$) с учетом достаточно низких содержаний фемических компонентов: $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot.}} + \text{MgO} = 3,35\text{--}4,21$ мас. %; $\text{TiO}_2 = 0,35\text{--}0,38$ мас. %. Также следует отметить, что в данных образцах суммарное содержание щелочей несколько ниже, чем в К-1 и К-2 и составляет $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5,13\text{--}5,25$ мас. % при содержании $\text{CaO} = 3,18\text{--}3,46\%$. В образцах К-1 и К-2 повышены содержания Al_2O_3 по сравнению с К-3 и К-4 на 2,38–2,96 %. Коэффициент агапитности для образцов К-1 и К-2 меньше 1 и составляет 0,34–0,36, а для образцов К-3 и К-4 0,33–0,35 соответственно.

На классификационных диаграммах [Pecserillo 1976; Frost et al., 2001] видно, что состав гранодиоритов, отобранных в районе исследования, несколько отличается. Образцы К-1 и К-2 отличаются между собой только тем, что К-2 относится к высококалиевым известково-щелочным гранитоидам, а К-1 к умереннокалиевым. В остальном между образцами нет серьезных отличий по составу: состав К-1 и К-2 попадает в поле железистых известково-щелочных гранитоидов. Состав образцов К-3 и К-4 попадает в поля железистых толеитовых известковистых гранитоидов (Рисунок 4.11—Рисунок 4.13).

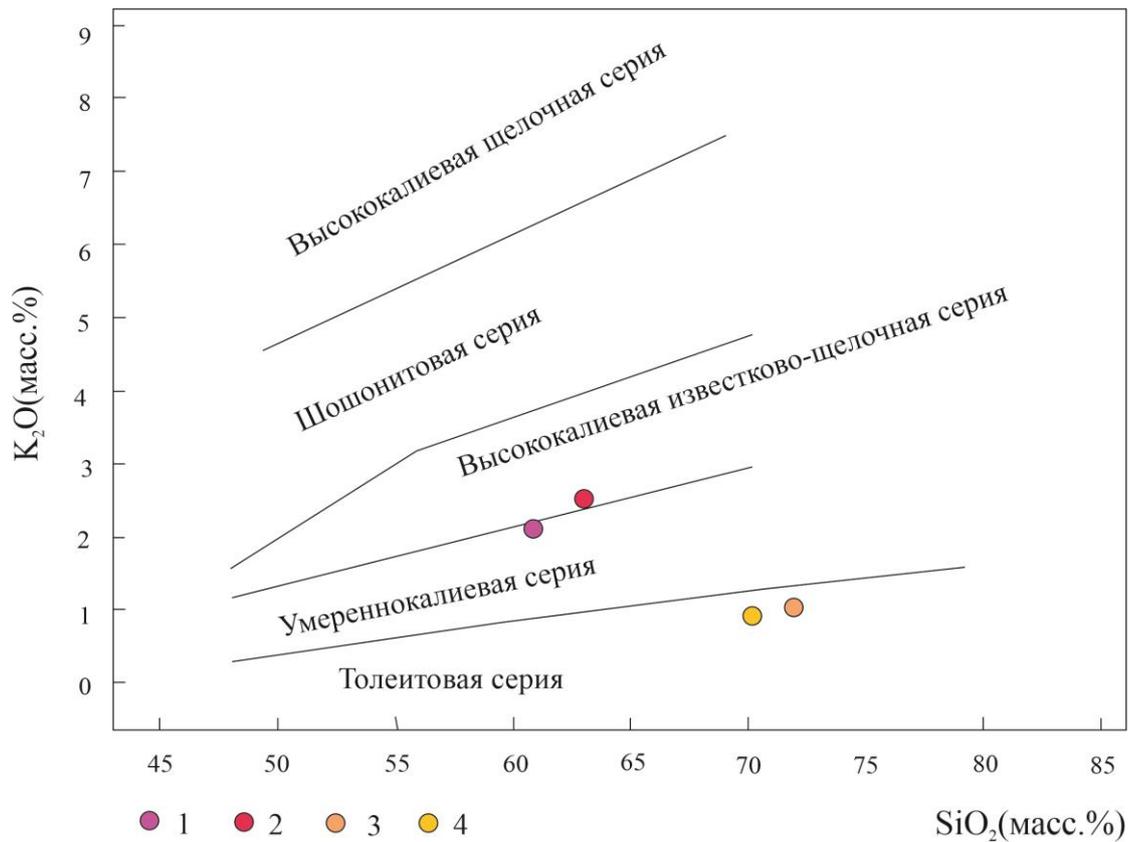


Рисунок 4.11. Составы гранитов на классификационной диаграмме « SiO_2 - K_2O »

[Pecserillo, 1976]. 1 – образец К-1; 2 – К-2; 3 – К-3; 4 – К-4

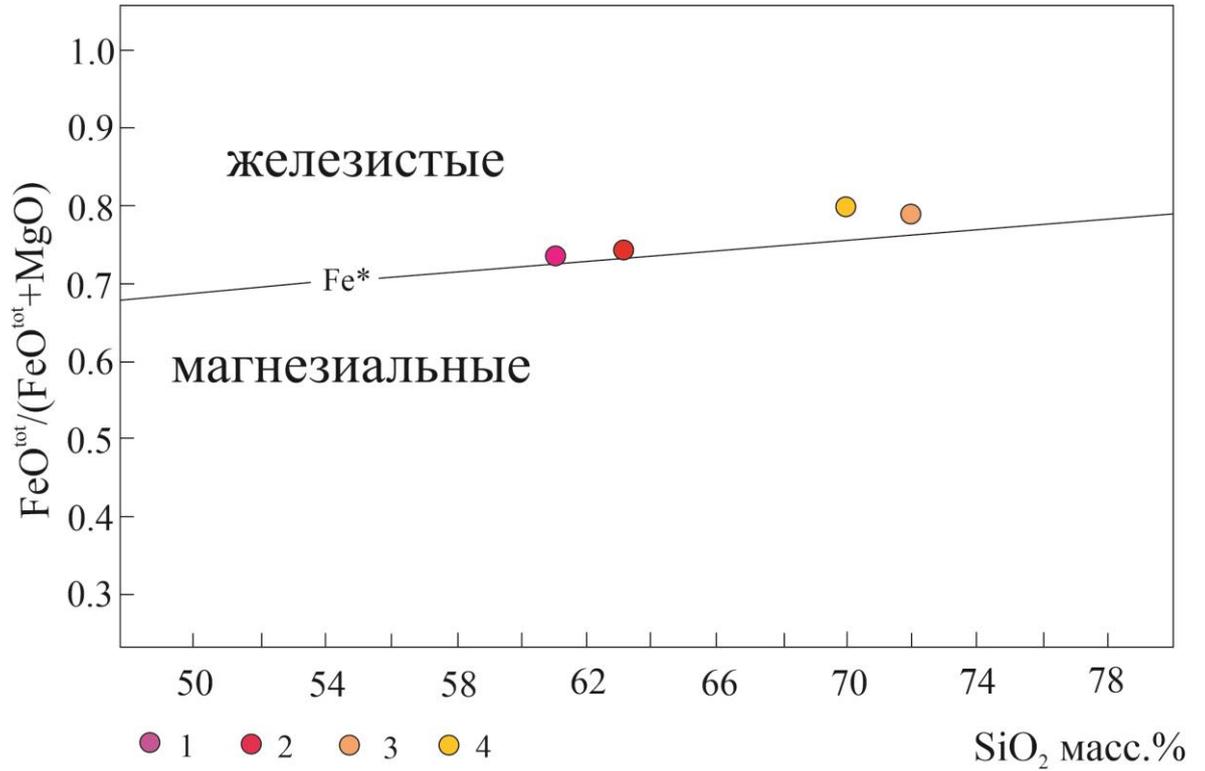


Рисунок 4.12. Составы гранитов на классификационной диаграмме « SiO_2 - $(\text{FeO}^{\text{tot}}/(\text{FeO}^{\text{tot}}+\text{MgO}))$ » [Frost et al., 2001]. 1 – образец К-1; 2 – К-2; 3 – К-3; 4 – К-4

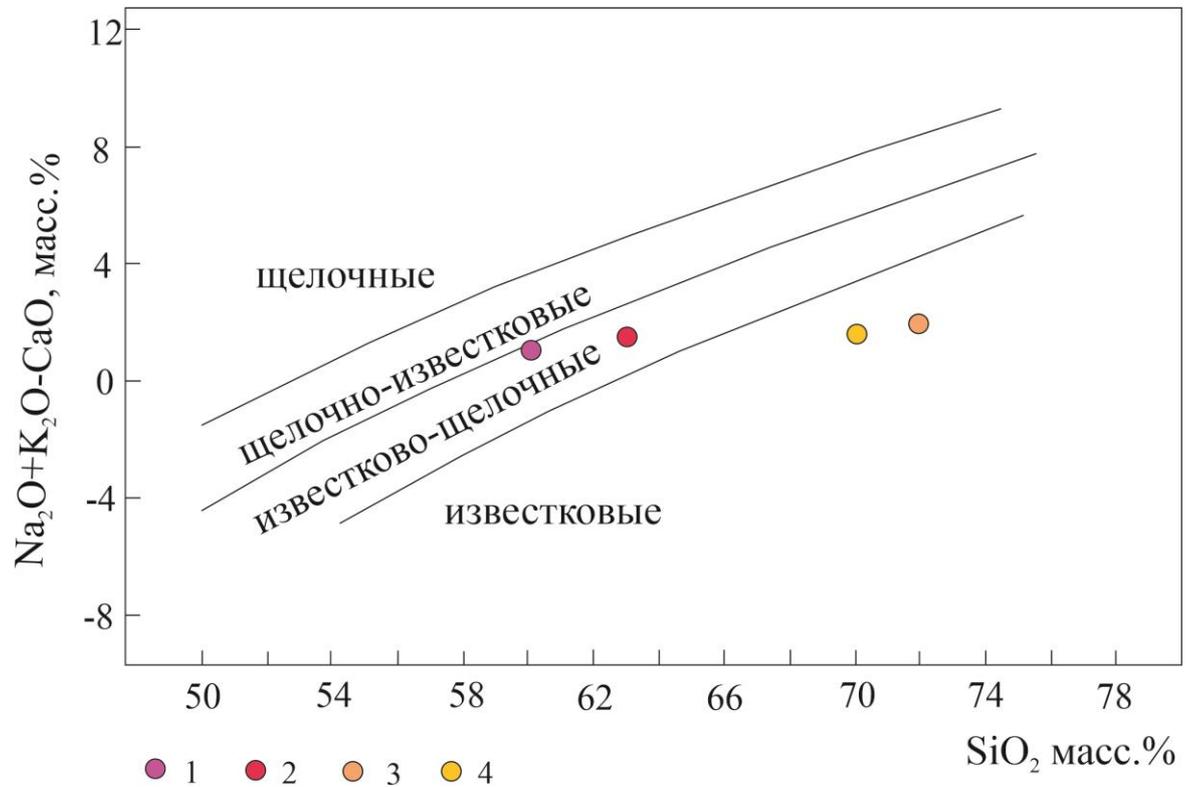


Рисунок 4.13. Составы гранитов на классификационной диаграмме « SiO_2 - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO})$ » [Frost et al., 2001]. 1 – образец К-1; 2 – К-2; 3 – К-3; 4 – К-4

Мультиэлементные спектры гранодиоритов Пионерского массива, нормированные на состав примитивной мантии [McDonough, 1995], представлены на рисунке 4.14 и приведена таблица 4.2. Также на рисунке 4.14 отображены спектры распределения компонентов и для нескольких основных породообразующих минеральных фаз — биотита и плагиоклаза.

Таблица 4.2

Микрокомпонентный состав гранодиоритов Пионерского массива и главных породообразующих минеральных фаз, г/т

Элемент	К-1	К-2	К-3	К-4	КП*	КБ**
Li	-	-	9,46	21,91	1,63	80,88
Be	3,04	2,70	2,08	2,22	3,10	0,98
Sc	10,30	6,70	3,65	4,10	0,24	16,82
V	44,33	41,98	10,58	12,97	0,56	80,91
Cr	19,18	17,80	4,69	2,73	2,86	18,67
Co	8,21	8,28	3,04	4,05	0,19	23,38
Ni	8,38	15,72	2,58	1,95	0,50	6,33
Cu	4,21	4,58	4,84	1,94	1,20	3,96
Zn	107,0	94,6	106,4	98,0	10,5	627,9
Ga	23,08	22,68	23,06	25,19	23,40	49,43
Ge	-	-	1,16	1,17	0,63	2,44
As	2,55	2,01	2,33	1,43	0,49	3,37
Rb	50,43	55,69	40,36	37,82	49,91	27,47
Sr	733,2	734,5	616,9	633,4	1129,0	196,3
Y	16,50	14,53	7,38	5,26	1,30	13,39
Zr	201,9	196,0	27,1	25,7	9,7	48,3
Nb	9,20	8,41	9,01	6,67	0,12	36,19
Mo	0,56	0,85	0,17	0,11	0,06	0,12
Cd	0,06	0,07	0,73	1,04	0,03	0,16
Sn	4,05	2,13	1,14	0,31	0,14	1,39
Sb	-	-	0,30	0,33	0,11	1,93
Te	-	-	0,14	0,16	0,01	0,01
Cs	0,66	0,73	1,88	1,84	1,91	1,93
Ba	1090,0	1571,0	386,0	332,6	966,6	292,9
Hf	4,14	4,12	0,51	0,48	0,25	1,14
Ta	0,56	0,66	0,10	0,04	0,02	0,38
W	4,60	1,95	0,29	0,30	0,29	2,06
Tl	-	-	0,06	0,04	0,36	0,29
Pb	16,35	24,64	15,27	13,36	17,21	49,46
Th	4,06	4,03	11,49	2,57	0,34	22,92
U	0,84	0,85	0,58	0,40	0,17	1,61

*КП – плагиоклаз, **КБ – биотит

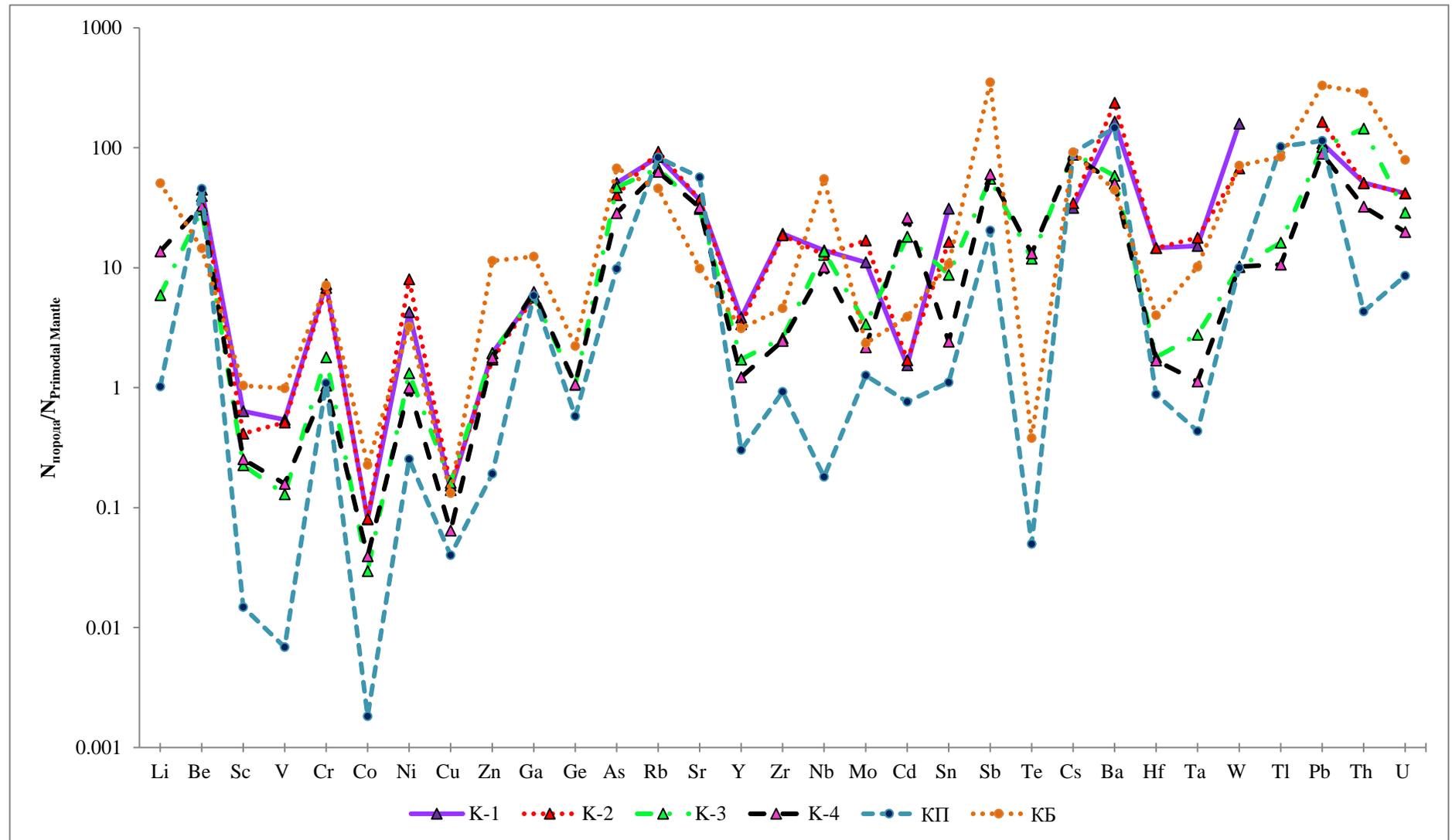


Рисунок 4.14. Спектры распределения микрокомпонентов гранитоидах тырмо-буреинского комплекса, нормированные на состав примитивной мантии (Primal Mantle) [Mc Donough, 1995]. 1—образец К-1; 2— К-2; 3— К-3; 4—К-4; КП—плагиоклаз; КБ—биотит

Между образцами К-1, К-2 и К-3, К-4 имеется некоторая разница в микрокомпонентном составе. Среди литофильных элементов в образцах К-1, К-2 по сравнению с К-3, К-4 повышены концентрации Cr, V, Y, Cs, Hf, особенно Zr (196–202 г/т), Ba (1090–1571 г/т), не смотря на то, что концентрации Sr и Rb практически одинаковы. Среди литофильных элементов повышены концентрации Co, Ni, W, Mo, Sn.

В редкоэлементном составе пионерских гранодиоритов резко выделяются (Рисунок 4.14) глубокие Sc-, V-, Co-, Cu-, Ge-, Y-, Te-, Hf-, Ta-минимумы, а также Be-, Cr-, Ni-, Ga-, As-, Rb-, Sr-, Nb-, Sb-, Ba-, Pb-максимумы.

Фтор. Фтор является микроэлементом в большинстве гранитных и гнейсовых пород. Типичные F-содержащие минералы в гранитоидных породах включают слюды (например, биотит и мусковит), амфибол, турмалин, титанит и апатит, где F заменяет гидроксил.

На сегодняшний день для многих исследователей термальных и минеральных вод остается дискуссионным вопрос источника фтора. Ранее существовало мнение, что фтор поступает в термальные воды из мантии (например, работа Ломоносова И.С. «Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны» 1974 г.). В настоящее же время исследователи полагают, что основным источником фтора выступают горные породы (например, Шварцев С.Л., Крайнов С.Р., Krauskopf К.В. и другие). Однако, как показывают научные исследования, в данной области среди ученых до сих пор нет единогласного решения данного вопроса: связаны ли высокие концентрации фтора с минеральными фазами с аномально высокими содержаниями данного элемента (например, флюорит) или же с обычными эндогенными алюмосиликатами [Шварцев, 2017]. Действительно, очень часто таких минералов как флюорит в системе просто нет, что мы можем непосредственно наблюдать в водовмещающих породах месторождения Кульдур, но при этом концентрации фтора в воде могут достигать 20 мг/л. Тогда встает перед исследователями закономерный вопрос: с какими алюмосиликатами связаны повышенные концентрации фтора?

В данной работе было проведено небольшое исследование, чтобы разобраться какая минеральная фаза является основным источником фтора. Данные работы были проведены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-max и ВДС INCA Wave.

Анализ горных пород месторождения показал, что присутствуют следующие F-содержащие минералы: апатит, титанит, мусковит и биотит. Флюорита обнаружено не было. На рисунке 4.15 представлены карты распределения элементов по основным минеральным фазам.

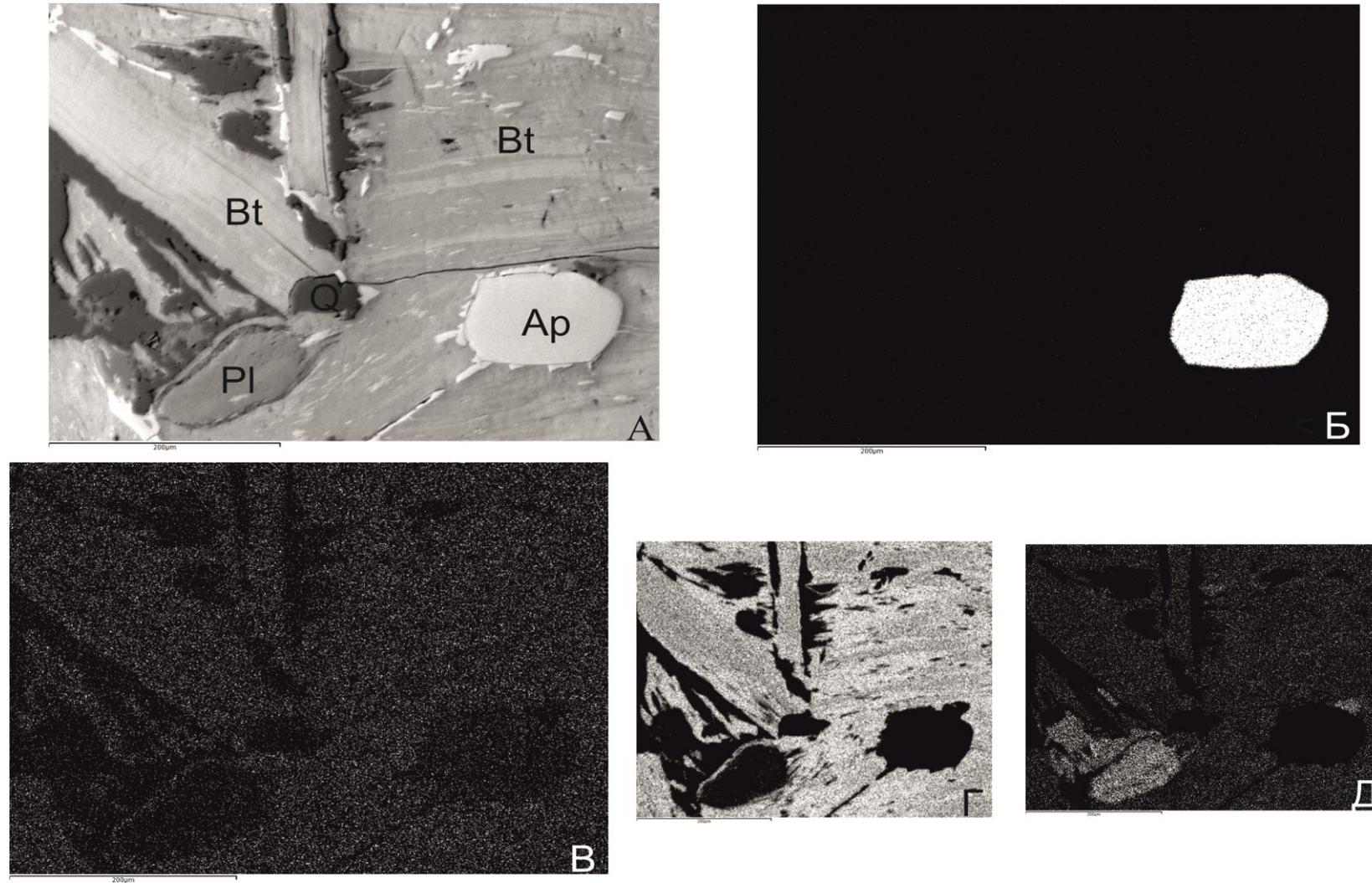


Рисунок 4.15. Общий вид водовмещающих пород месторождения Кульдур, отражающий взаимоотношение основных минералов в породе. А—общий вид образца К-1 (Pl-плагиоклаз; Bt-биотит; Ap-апатит; Q-кварц). Карты распределения основных компонентов. Фотографии получены на микрозонде Jeol, JXA-8100. Б—карта в лучах фосфора (P); В—карта распределения фтора (F); Г—карта распределения железа (Fe); Д—карта распределения алюминия (Al) (Фото Ляминой Л.А., 2020 г.)

На поэлементной съемке (Рисунок 4.15.В) представлена карта распределения фтора в основных минеральных фазах водовмещающих толщ месторождения, а именно в биотите, апатите, в полевых шпатах и кварце. На карте хорошо видно (Рисунок 4.15.Б), что апатит содержит фтор в незначительных концентрациях, в то время как в плагиоклазе и кварце фтор совсем не диагностируется. Зерна биотита частично замещены хлоритом (Рисунок 4.15.Г), и содержат значительное количество фтора. Таким образом, проведенные исследования показывают, что слоистые силикаты, а именно биотит, является основным концентратором фтора и, наиболее вероятным, источником элемента.

К такому же выводу пришли немецкие исследователи при прокладке Готардского железнодорожного тоннеля через Альпы [Seelig, Bucher, 2010], которые столкнулись с проблемой необычно высоких концентраций фтора (от 5 до 29 мг/л) в туннельных водах. Вначале предполагалось, что основным источником фтора в воде является апатит, так как содержание F в нем может достигать до 163 ppm. Однако растворение F-апатита приводит к концентрации F $2,5 \cdot 10^7$ моль/л при 50°C, соответствующей 0,02 мг/л (phreeqc, lnl) [Seelig, Bucher, 2010]. Это означает, что, хотя апатит имеет высокое содержание F, его растворимость очень низкая, и, следовательно, минерал мало влияет на концентрацию F в водах.

Редкоземельные элементы. Редкоземельные элементы составляют достаточно большую группу в Периодической системе Д.И. Менделеева. Геохимики к ним относят элементы с La (лантан, с атомным номером 57) до Lu (лютеций, с атомным номером 71). К тяжелым РЗЭ относят элементы от Gd до Lu, к средним РЗЭ причисляют Sm и Eu, а к легким РЗЭ - от La до Nd [Скублов, 2005]. Иногда средние РЗЭ не выделяются исследователями, а рассматриваются в группе легких РЗЭ [Скублов, 2005].

Достаточно широко известно, что РЗЭ активно используют для исследования различных геологических процессов благодаря их особым свойствам. Так от 57-го элемента (лантана) до 71-го (лютеция) происходит заполнение электронами внутренней 4f-орбитали. В результате этого все РЗЭ имеют очень близкие химические свойства (например, ионный радиус постепенно уменьшается от 1,03 ангстрем у La до 0,86 у Lu).

В природных условиях все РЗЭ в основном находятся в трехвалентной форме, однако в лабораторных исследованиях было установлено [Скублов, 2005], что РЗЭ могут находиться в двухвалентном состоянии, например, Eu, а также в четырехвалентном состоянии, например, Ce. Изменение валентности европия и церия приводит к появлению соответствующих аномалий. Величины аномалий рассчитываются следующим образом [Скублов, 2005]:

$$Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2} \quad (6),$$

$$Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2} \quad (7)$$

В геохимии изотопы и элементы с четными атомными номерами в целом более распространены, чем элементы с нечетными номерами, потому что ядра с одинаковым количеством протонов и нейтронов более стабильны [Скублов, 2005]. Эта закономерность носит название правило Оддо-Харкинса, открытое итальянским химиком Джузеппе Оддо и американским химиком Уильямом Дрепер Гаркинсом (Харкинсом). Для исключения эффекта Оддо-Харкинса при построении спектров распределения РЗЭ их концентрации нормируются на стандарт и используют логарифмический масштаб [Скублов, 2005].

Для того, чтобы избежать влияние эффекта Оддо-Харкинса спектры распределения гранодиоритов и минеральных фаз были нормированы на состав хондрита С1 (эталоном этого класса является метеорит «Ивуна», упавший в 1938 г. на территорию Танзании). Все магматические породы (в том числе и гранодиориты) принято нормировать на С1, так как исходное вещество Земли очень схоже по составу с хондритами.

Все РЗЭ, кроме Се и Y, можно назвать рассеянными элементами. У некоторых элементов группы РЗЭ, таких как Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu неизвестно на данный момент времени собственных минеральных видов. А у таких элементов, как La, Nd, Sm, Gd, Yb в целом несопоставимо меньше минералов, чем у Се и Y. Редкоземельные элементы в подавляющем большинстве случаев входят в состав минералов не по отдельности, а совместно, что можно рассматривать как важнейшую геохимическую особенность данной группы (Рисунок 4.16А). В комплексных минералах состав РЗЭ может сильно варьировать в зависимости от условий образования [Jordens, 2013].

Распределение редкоземельных элементов в гранодиоритах месторождения приведено в таблице 4.3. Для гранодиоритов характерно низкое содержание РЗЭ $\sum \text{РЗЭ} = 91,05\text{--}118,01$ г/т. В породе преобладают легкие РЗЭ: от 83,91 % до 92,8 %, что вполне логично, так как одним из главных породообразующих минералов является плагиоклаз. После легких РЗЭ в породах преобладают тяжелые РЗЭ (от 4,05 % до 10,35 %). Содержание средних РЗЭ невелико – от 3,15 % до 5,74 %.

Рассматривая минеральные фазы, можно отметить, что максимально высокое содержание РЗЭ характерно для биотита $\sum \text{РЗЭ} = 408,4$ г/т, минимальное для плагиоклаза $\sum \text{РЗЭ} = 20,99$ г/т. В минеральных фазах преобладают легкие РЗЭ: от 87,97 % до 93,13 %. Для плагиоклаза характерно несколько повышенное содержание средних РЗЭ (Eu-аномалия), а в биотите по сравнению с породами относительно низкие содержания средних и тяжелых РЗЭ. Коэффициент $(\text{La}/\text{Yb})_n$, характеризующий величину фракционирования легких лантаноидов относительно тяжелых РЗЭ, варьирует от 11,08 до 34,54; среди минеральной фазы наибольшие значения коэффициента $(\text{La}/\text{Yb})_n$ относятся к биотиту 75,99.

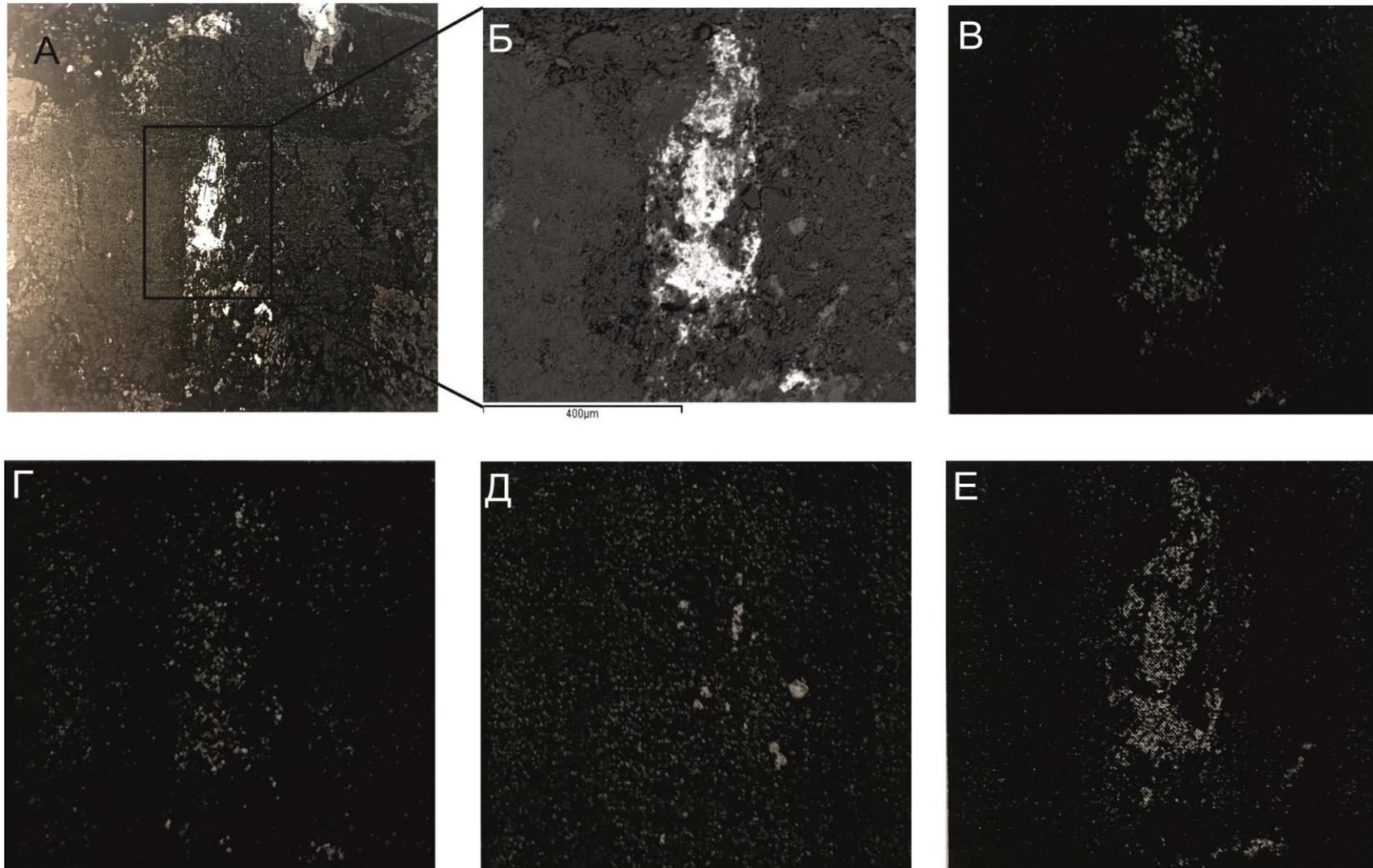


Рисунок 4.16. Редкоземельные элементы в водовмещающих породах месторождения Кульдур. Карты распределения основных компонентов. Фотографии получены на микронде Jeol, JXA-8100. А—Образец К-4; Б—скопление РЗЭ; В— карта распределения по неодиму (Nd); Г— карта распределения по торию (Th); Д—карта распределения по иттрию (Y); Е—карта распределения по церию (Ce) (Фото Ляминой Л.А., 2020 г.)

Содержание РЗЭ в гранодиоритах Пионерского массива, г/т

Элемент	К-1	К-2	К-4	КП*	КБ**
La	22,52	23,01	16,60	5,46	99,09
Ce	47,18	47,47	52,18	9,05	188,85
Pr	6,17	5,84	3,51	0,87	20,44
Nd	23,16	22,81	12,20	3,08	71,96
Sm	5,18	4,12	2,08	0,45	10,51
Eu	1,59	1,61	0,79	0,91	1,31
Gd	4,19	4,28	1,50	0,50	8,99
Tb	0,61	0,57	0,20	0,05	0,84
Dy	3,19	2,82	0,92	0,23	3,16
Ho	0,59	0,54	0,17	0,05	0,51
Er	1,79	1,54	0,45	0,17	1,50
Tm	0,27	0,20	0,06	0,02	0,16
Yb	1,37	1,17	0,34	0,13	0,94
Lu	0,20	0,17	0,05	0,02	0,14
∑РЗЭ	118,01	116,15	91,05	20,99	408,40
(La/Yb) _n	11,80	14,17	34,54	29,49	75,99
Eu/Eu*	1,05	1,17	1,36	5,87	0,41
Ce/Ce*	0,98	1,00	1,68	1,02	1,03
∑ЛРЗЭ	83,91	85,34	92,80	87,97	93,13
∑СРЗЭ	5,74	4,93	3,15	6,46	2,89
∑ТРЗЭ	10,35	9,72	4,05	5,57	3,98

*КП – плагиоклаз, **КБ – биотит

Характер распределения спектров РЗЭ образцов породы и минеральных фаз представлен на рисунке 4.17. РЗЭ были нормированы на хондрит (COND, он же C1) [Sun, 1989]. Спектры РЗЭ характеризуются отчетливым снижением содержания тяжелых и преобладанием легких РЗЭ как в образцах гранодиоритов в целом, так и в плагиоклазе и биотите.

В спектрах распределения РЗЭ Eu-аномалия отсутствует в образцах К-1 (1,05) и К-2 (1,17), для образца К-4 отмечается незначительная положительная Eu-аномалия (1,36). В спектрах распределения РЗЭ плагиоклаза присутствует четкая положительная Eu-аномалия (5,87). Eu²⁺ является высоко совместимым катионом по отношению к плагиоклазу, а его вхождение в плагиоклаз, помимо близости ионного радиуса Eu²⁺ и размера позиции, облегчается совместным изоморфизмом (камуфлированием) со Sr²⁺ [Скублов, 2005]. Для других минералов, в том числе и для биотита, Eu-аномалия отрицательная (0,41).

Ce-аномалия в образцах К-1 (0,98) и К-2 (1,00), а также в минеральных фазах не обнаружена (1,02 и 1,03). В образце К-4 отмечается незначительная положительная Ce-аномалия (1,68). Возможно, положительная цериевая аномалия связана с магматическими

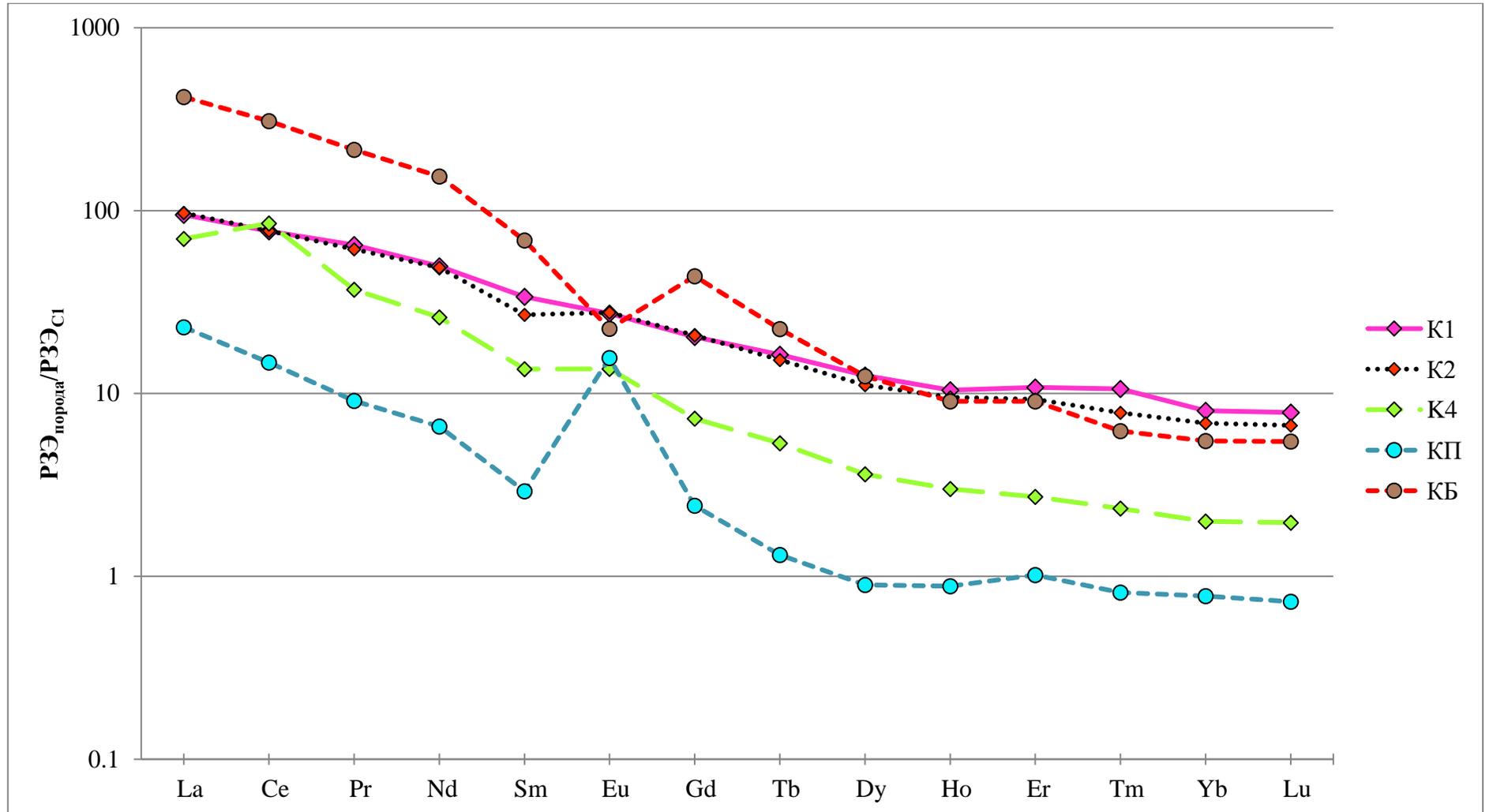


Рис. 4.17. Нормированные спектры распределения РЗЭ в водовмещающих толщах месторождения Кульдур (гранодиоритах тырмо-
 буреинского комплекса), а также в минеральных фазах из пород месторождения на состав ходрита (COND) (Sun and Mc Donough, 1989). КП
 (плагиоклаз), КБ (биотит)

цирконами и объясняется присутствием Ce^{4+} в расплаве при соответствующем значении фугитивности кислорода (Скублов, 2005).

Глава 5. Гидрогеологические условия

5.1. Гидрогеологические условия объекта исследования

В ходе гидрогеологического районирования установлено [Гидрогеология СССР, 1971], что Кульдурское месторождение располагается в южной части Хинганского слабо расчлененного гидрогеологического массива, входящего в Амуро-Охотскую гидрогеологическую складчатую область. В описываемом районе можно выделить два основных типа вод: а) грунтовые воды четвертичных отложений, которые представлены спорадически распространенными аллювиально-делювиальными, безнапорными аллювиальными и грунтовыми трещинными водами зоны экзогенной трещиноватости кровли интрузивных пород; б) термальные воды зоны тектонического дробления. Питание всех типов вод происходит, в основном, за счет инфильтрации атмосферных осадков и подтока вод из близлежащих горизонтов, дренаж – местной гидросетью и родниками по склонам долин [Кулаков, 2010].

Водоносный горизонт в голоценовых аллювиальных отложениях распространен в долинах рек. Водовмещающие породы представлены галечниками с прослоями песка и глин. Мощность их от 1-8 до 18 м, коэффициенты фильтрации песков 0,1–15 м/сутки, галечников – 12–285 м/сутки, глубина залегания уровня грунтовых вод 0,5-5 м. Дебиты скважин достигают 27,5 л/с при понижении на 2,5 м. Удельные дебиты колеблются от 0,5 до 14 л/с. Качество воды соответствует санитарным нормам (кроме железа и марганца). Воды пресные (минерализация 20–300 мг/л), мягкие до умеренно жестких, по химическому составу – гидрокарбонатные кальциевые или кальциево-магниевые, реже смешанного катионного состава [Сидоров, 1963; Кулаков, 2010].

Водоносный комплекс в неоплейстоценовых и голоценовых аллювиальных и пролювиально-делювиальных отложениях приурочен к отложениям низких надпойменных террас и шлейфов, сложенных галечниками, песками, супесями, суглинками и глинами, мощностью до 20 м. Подземные воды залегают на глубине 1,4–2,0 м. Дебиты скважин, колеблются в пределах 0,6–8,3 л/с. По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциево-натриевые либо кальциево-магниевые с минерализацией до 100 мг/л [Сидоров, 1963; Кулаков, 2010].

Водоносная зона трещиноватости в интрузивных породах. Глубина эффективной трещиноватости составляет 50–70 м, редко 100–120 м. Глубина залегания подземных вод изменяется от 1–5 м в днищах долин до 10–30 м на склонах. Удельные дебиты скважин изменяются от 0,01 до 1,6 л/с. Воды гидрокарбонатные кальциевые, реже смешанного

катионного состава, с общей минерализацией до 180 мг/л, слабокислые, жесткость от 0,24 до 2,0 мг-экв/л [Сидоров, 1963; Кулаков, 2010].

Хочется отметить, что химический состав всех холодных подземных вод основных гидрогеологических подразделений, распространенных в бассейне реки Кульдур, и поверхностных вод реки, однотипен. Основной гидрогеохимический фон территории создают ультрапресные и пресные гидрокарбонатные воды зоны свободного гравитационного стока с минерализацией до 0,1 г/л, для которых характерен непродолжительный контакт атмосферных осадков с почвами, породами зоны аэрации, водовмещающими породами зоны трещиноватости (гранитами) и водоносного горизонта аллювиальных отложений.

На территориях с естественным гидродинамическим режимом, изменения химического состава подземных вод носят сезонный характер и заключаются в небольших колебаниях содержания отдельных катионов и анионов. Изменение химического состава подземных вод на участках их эксплуатации водозаборами для обеспечения питьевых и хозяйственно-бытовых потребностей жителей пос. Кульдур и отдыхающих в санаториях, не наблюдается.

На территории поселка Кульдур основными объектами водоснабжения являются водозаборы санатория Кульдур (с 2006 г.) и Станолирский участок (Рисунок 5.1). Скважины обоих водозаборов эксплуатируют подземные воды зоны трещиноватости позднепалеозойских гранитов и горизонт аллювиальных отложений, образующих единую гидрогеологическую систему. На Кульдурском участке в настоящее время работает 4 скважины: 10-1 (глубина $h = 53$ м), 10-2 (глубина $h = 26$ м), 10-3 (глубина $h = 30$ м), 10-4 (глубина $h = 25$ м). Скважины расположены в склоновой части р. Кульдур. Участок располагается достаточно близко к основному водотоку – р. Кульдур в 500-650 м. Скважины оборудованы преимущественно на палеозойский граниты.

Осредненный состав пресных подземных вод на Кульдурском участке (по данным мониторинга за 2008–2009 гг.) представлен в таблице 5.1.

По некоторым пробам вода из скважин превышает ПДК по фторид-иону (до 1,9 мг/л в скважине 10-3 в 2009 г.) и кремнию (более 10 мг/л также по скважине 10-3). Возможно, это связано с близостью расположения термального месторождения, в водах которого данные элементы превышают ПДК в несколько раз.

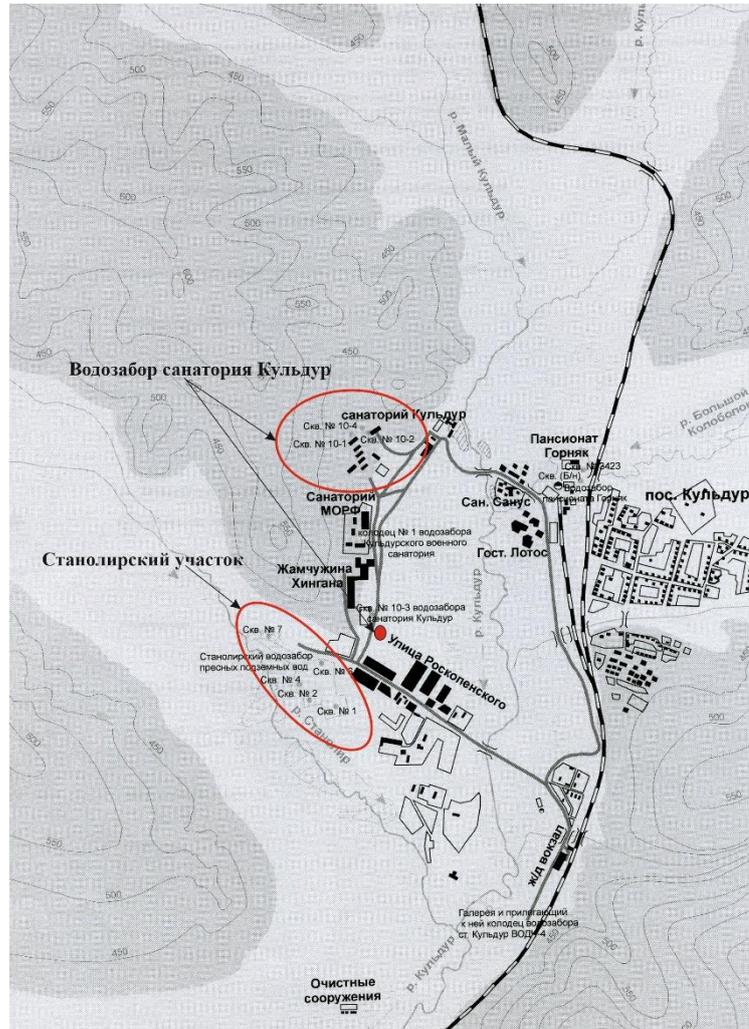


Рисунок 5.1. Схема расположения водозаборных пунктов добычи пресных подземных вод в поселке Кудьдур. Масштаб 1:25 000 [Кошельков, 2007 с дополнениями автора]

Таблица 5.1.

Химический состав пресных подземных вод водозабора санатория Кудьдур [Кошельков, 2007]

Компоненты	сква.10-1	сква. 10-2	сква. 10-3	сква.10-4
pH	7,02	7,31	6,58	6,55
Na+K	11,40	9,83	13,70	13,12
Ca ²⁺	19,15	23,11	30,23	35,06
Cl ⁻	1,80	1,77	4,58	8,08
SO ₄ ²⁻	2,34	2,16	5,20	6,40
CO ₃ ²⁻	0,16	0,49	0,10	0,10
HCO ₃ ⁻	86,21	93,26	113,25	112,86
F ⁻	0,13	0,11	0,63	0,47
HS	0,31	0,35	0,63	0,53
H ₄ SiO ₄	6,07	6,47	10,65	7,88
NH ₄	0,08	0,11	0,16	0,08

Из представленных диаграмм Стиффа для пресных подземных вод санатория Кульдур (Рисунок 5.2.) видно, что химический состав всех скважин идентичен, что может говорить о единых условиях формирования подземных вод. Стоит отметить, что в скважинах 10-3 и 10-4 несколько увеличены концентрации ионов Ca^{2+} и $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, что, видимо, можно связать с дополнительным источником этих элементов, а именно мрамора, пропластки которого были вскрыты данными скважинами.

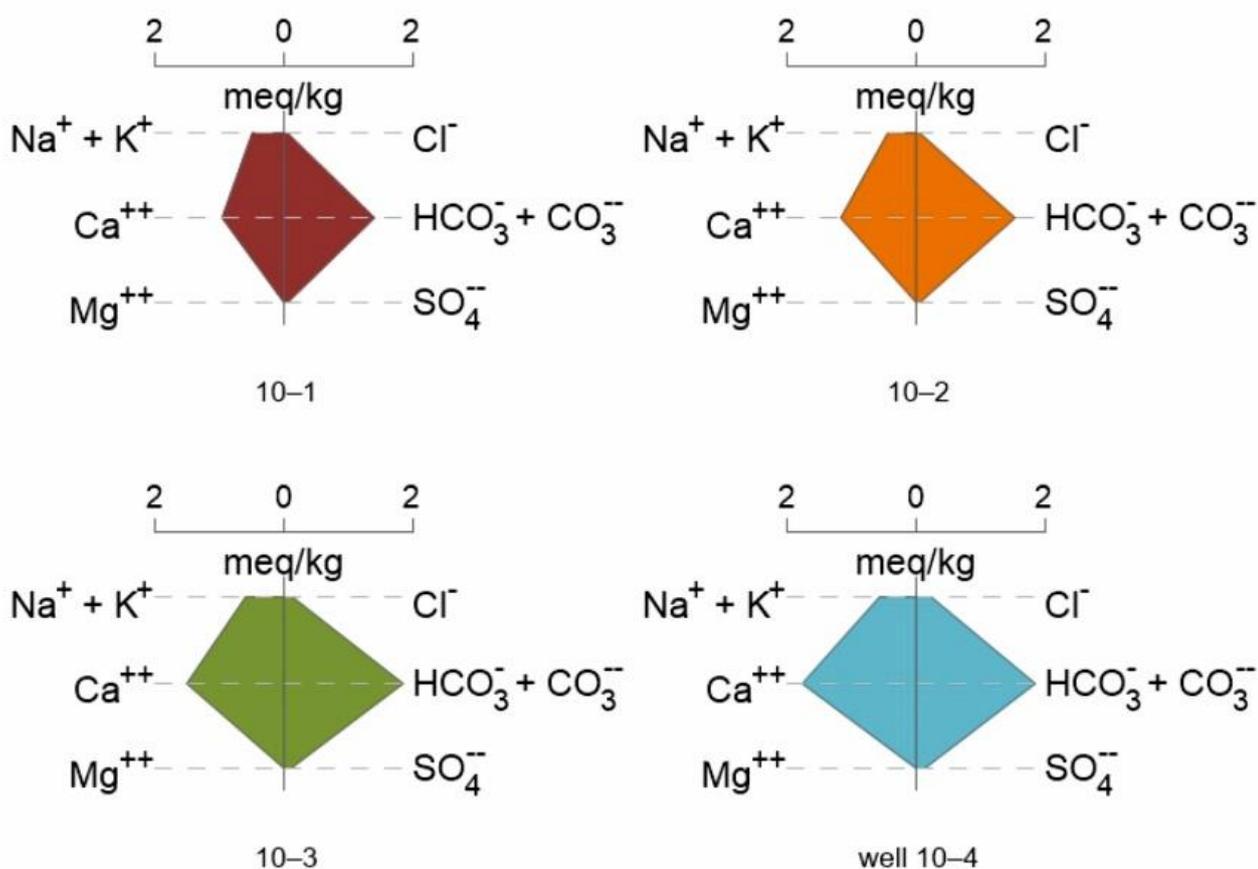


Рисунок 5.2. Диаграммы Стиффа для пресных подземных вод санатория Кульдур

Станолірський водозабор розташований безпосередньо на участку работ и состоит из 3-х скважин, оборудованных погружными насосами. Суммарный дебит водозабора составляет 1900 м³/сутки. Расстояние между скважинами равно 200 м, все они расположены на левом берегу р. Станолір, где отсутствует каолинизированная кора выветривания гранитов. Одна из них (№ 31) имеет глубину 100 м, две остальных по 50 м.

Воды гидрокарбонатные, кальциево-магниевые-натриевые с минерализацией 44,9 мг/л, рН - 6,7. По физическим свойствам вода слабо опалесцирующая, без цвета, запаха, вкуса, осадка. Формула Курлова имеет вид:

$$M_{0,045} \frac{\text{HCO}_3 94}{\text{Ca}65\text{Mg}18(\text{Na} + \text{K})17}$$

Термальные воды.

Кульдурские термы, как и термы многих других провинций термальных вод областей молодых тектонических разломов, связаны с крупной зоной тектонического дробления в гранитном массиве. Кульдурское месторождение термальных вод приурочено к узлу пересечения Меридионального разлома и оперяющего его нарушения круто ($70-85^{\circ}$) падающего на северо-восток. Естественные выходы азотных терм наблюдаются на Термальной площадке, размером 150×150 м, вдоль долины реки Кульдур, где термальные воды выходят в различных местах из-под аллювия в виде небольших ключей.

Данные термы, вероятно, образуются в процессе достаточно быстрого проникновения холодных метеорных вод через ослабленные участки земной коры, то есть зону питания, располагающуюся на южных склонах Мало-Хинганского хребта. Далее метеорные воды мигрируют по разломным зонам под действием гравитационных сил до глубин порядка 3–4 км и нагреваются за счет геотермического градиента. Одновременно с этим в начале в окислительной обстановке, а затем в восстановительной вода приобретает свойственный ей специфический состав, а затем под действием конвекционной ячейки и зон наибольшей проницаемости, уходящих на большую глубину, поднимается на поверхность и выходит в области разгрузки в виде термальных источников, либо вскрывается скважинами, подсекающими зону разлома (Рисунок 5.3).

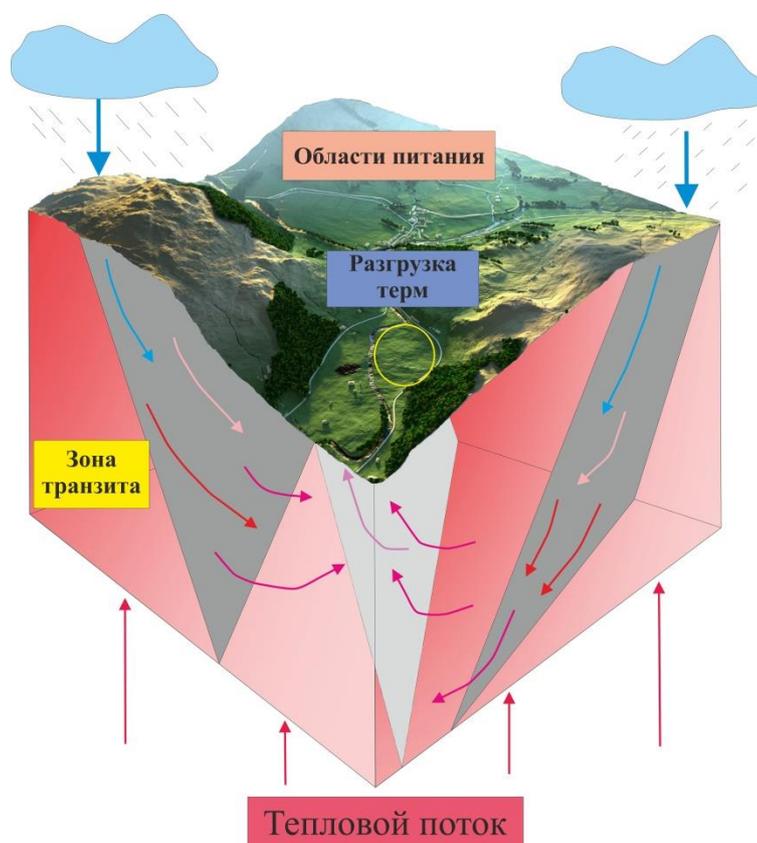


Рисунок 5.3. Схема формирования термальных вод на месторождении Кульдур

На месторождении функционируют с 1987 года две эксплуатационные скважины 1-87 и 2-87 расположенные непосредственно в водоподводящей зоне разлома и имеющие самые высокие температуры (71–72 °С), а также наибольший дебит (9,67 л/с), что позволяет выделить эту часть термального поля как центральную зону (Рисунок 5.4).

Наибольшие напоры в районе скважин 1-87 и 2-87 свидетельствуют о том, что эти скважины перехватывают основной поток терм, восходящий по зоне тектонического разлома (Рисунок 5.5) [Сидоров, 1963; Кулаков, 2010]. Вода из этих скважин используется и для лечения и для теплофикации помещений санатория. Скважины 3-87, 3-51 и 5-51 используются для режимных наблюдений, водоотбор из них не производится. Скважины 3-87 и 5-51 удалены от эксплуатационных скважин на 20–25 м и также находятся в водоподводящей зоне разлома, но температура воды (50–60°С) существенно ниже. В скважине 5-51, находящейся на фланге, температура воды составляет 20–25 °С [Компаниченко, Потурай, 2015а]. При этом к западу и юго-западу от очага разгрузки (район скважин 1-87 и 2-87) смена термальных вод холодными происходит медленнее, чем в других направлениях. Объясняется это, по-видимому, тем, что движение термальных вод от очага разгрузки в этом направлении облегчено в связи с развитой в гранитном массиве системой трещиноватости субширотного простирания. По этой системе трещин термальные воды проникают, вероятно, на значительно большее расстояние от очага разгрузки.



Рисунок 5.4. Схема расположения центральных и наблюдательных скважин на Термальной площадке месторождения Кульдур

Схематический гидрогеологический разрез

Масштаб горизонтальный 1:250
вертикальный 1:500

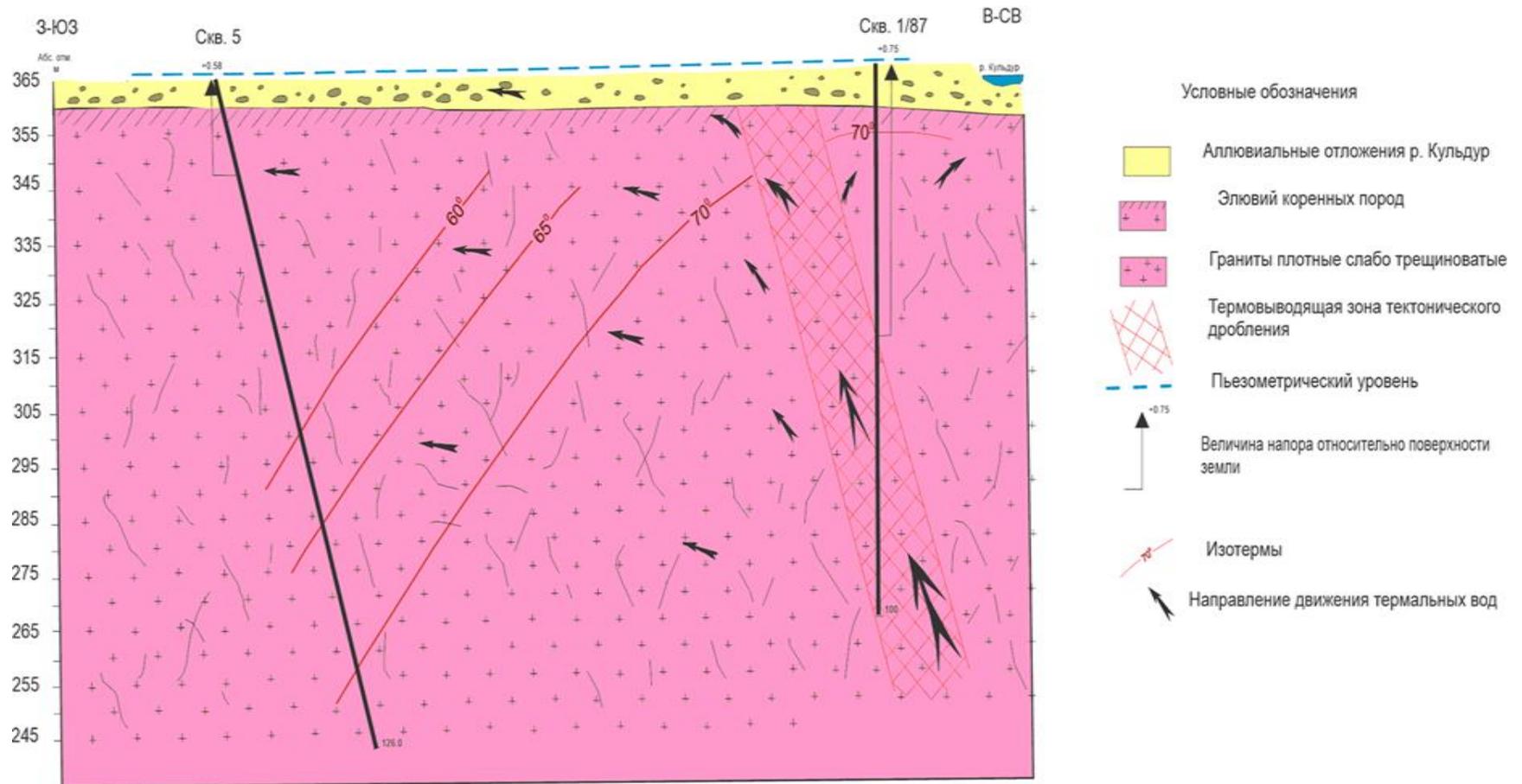
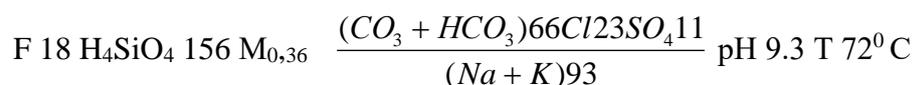


Рисунок 5.5. Схематический гидрогеологический разрез термальной площадки месторождения Кульдур [По данным В.Е. Сидорова, 1963 с изменениями автора]

5.2. Макрокомпонентный состав

Процессы формирования азотных слабоминерализованных терм определяются целым рядом геологических закономерностей: 1) приуроченность к изверженным или метаморфическим породам; 2) расположение в областях с высокой сейсмической активностью; 3) выход терм на поверхность связан с молодыми или обновленными сейсмическими движениями разломами глубинного заложения. Все перечисленные геологические факторы говорят о большой роли неотектонических процессов в формировании данного типа терм.

Состав терм на начальных этапах их формирования зависит от многих факторов термодинамической системы, но определяющими являются реакции взаимодействия вода-порода, например, реакции выщелачивания, растворения/осаждения, реакции ионного обмена и так далее. Такие процессы как смешение или охлаждения в основном проявляются на последних стадиях формирования термальных вод, например, в зонах разгрузки и имеют сильно выраженное влияние на конечный химический состав. Слабо минерализованные азотно-щелочные кремнистые термы Кульдура являются типичными представителями вод выщелачивания кристаллических пород:



Основной химический облик азотных термальных вод месторождения Кульдур определяется следующим набором геохимических процессов: во-первых, гидролитическим разложением основным породообразующих гранитов — силикатов (Na, K, Ca-полевых шпатов); во-вторых, растворением углекислого газа CO₂ с образованием гидрокарбоната HCO₃⁻ (по реакции OH⁻ + CO₂ = HCO₃⁻); в-третьих, процесс растворения и выщелачивания пород, например, сера этих пород (в форме сульфидов S²⁻ железа или мышьяка) является источником SO₄²⁻; в четвертых, все данные геохимические процессы идут при высоких температурах, что определяет натриевый состав терм, так как при высоких температурах при взаимодействии алюмосиликатов с водой Na по интенсивности перехода в воду обгоняет кальций [Крайнов, 2012] и растворимость солей натрия увеличивается с температурой в отличие от кальция.

Величина рН раствора зависит от вида металла (катиона) в первичном алюмосиликате. Если это Na⁺ и K⁺, то, гидратируясь, они образуют сильные щелочи и рН раствора может быть >8–9

Высокие температуры на выходе термальных вод указывают на то, что формирование терм происходит на глубинах до нескольких километров с учетом нормального геотермического градиента, и определяются тектонической трещиноватостью, а также теплофизическими свойствами пород [Барабанов, Дислер, 1968].

Результаты анализа химического состава термальных вод месторождения Кульдур представлены в таблице 5.2. К отличительным чертам исследуемых термальных вод относятся: высокая температура (до 73 °С), низкая минерализация (варьирует от 264,6 мг/л до 339 м г/л), щелочная среда (рН меняется в диапазоне 7,8–9,5), восстановительная обстановка (E_h находится в отрицательной области и варьируется от -141 до -375 мВ). По органолептическим свойствам вода бесцветная, голубоватая, совершенно прозрачная.

Температурный режим вод месторождения Кульдур стабилен во времени (Рисунок 5.6), что свидетельствует о закрытости термальной системы от прямого влияния атмосферы, о постоянстве источника их питания и значительной глубине циркуляции [Харитонов и др., 2020].

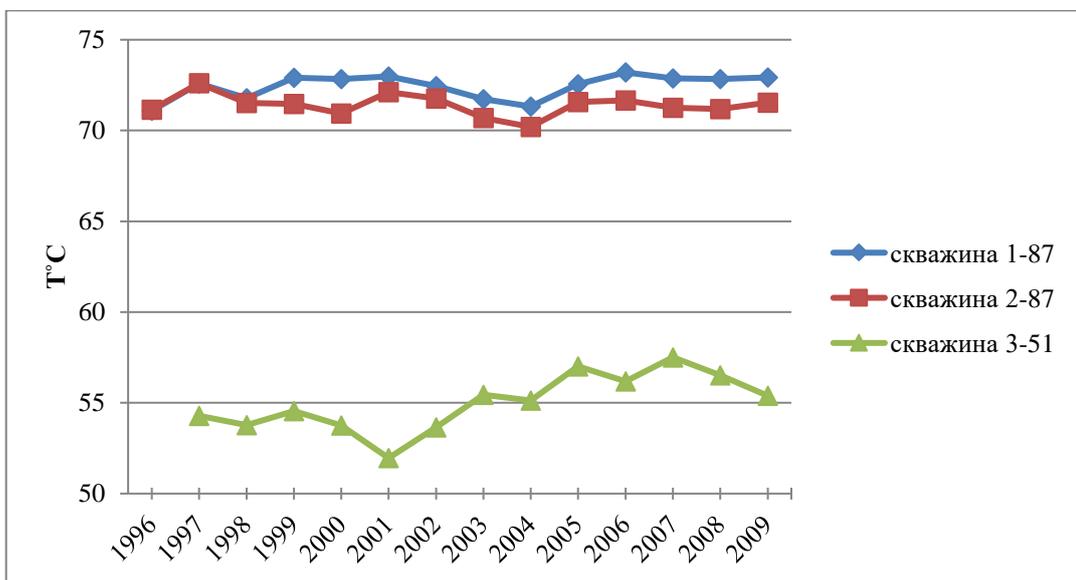


Рисунок 5.6. Данные мониторинга температуры термальных вод на месторождении Кульдур по скважинам 1-87, 2-87, 3-51

По химическому составу воды преимущественно гидрокарбонатные натриевые (фторидно-гидрокарбонатные натриевые). Значительные отличия макросостава между водами различных термальных зон не выявлены (Таблица 5.2).

Содержание Na^+ достаточно высокое и колеблется в диапазоне от 78,1 мг/л до 89,1 мг/л для скважины 1-87, для скважины 2-87 концентрации от 80,6 мг/л до 88,7 мг/л, для скважины 3-87 концентрации от 83,1 мг/л до 94,3 мг/л, для скважины 3-51 от 78,9 мг/л до 89,5 мг/л, а для скважины 5-51 89,0 мг/л. Концентрации K^+ – весьма низкое (до 2,7 мг/л): для скважины 1-87 и 2-87 от 1,9 мг/л до 2,2 мг/л, для скважины 3-87 от 2,2 мг/л до 2,7 мг/л, для скважины 3-51 от 1,9 до 2,4 мг/л, для скважины 5-51 1,9 мг/л. Содержание кальция Ca^{2+} для скважины 1-87 от 0,9 мг/л до 1,8 мг/л, для скважины 2-87 от 1,4 мг/л до 1,9 мг/л, для скважины 3-87 от 1,7 мг/л до 2,1 мг/л, для скважины 3-51 от 1,6 мг/л до 1,7 мг/л, а для скважины

Химический состав термальных и речных вод месторождения Кульдур

Проба	Высота (м)	pH	Eh (мВ)	T (°C)	TDS мг/л	SO ₄ ²⁻ мг/л	Cl ⁻ мг/л	NO ₃ ⁻ мг/л	Br ⁻ мг/л	Ca ²⁺ мг/л	Mg ²⁺ мг/л	Na ⁺ мг/л	K ⁺ мг/л	SiO ₂ мг/л	F ⁻ мг/л	HCO ₃ ⁻ мг/л	CO ₃ ⁻ мг/л
1-87-15	369,0	-	-	72,0	335	15,9	31,5	0,1	0,1	1,7	0,1	89,1	1,9	111,2	17,9	27,3	39,3
1-87-18	369,0	8,0	-	71,0	339	11,2	22,2	0,3	0,1	1,8	0,1	89,1	2,2	104,8	13,5	45,9	48,2
1-87-19	369,0	8,9	-243	72,0	325	16,1	30,5	<0,1	0,1	1,7	0,1	86,0	1,9	108,3	16,8	26,2	37,7
1-87-20	369,0	8,5	-296	72,0	264	16,6	32,7	0,2	0,1	0,9	0,1	78,1	2,2	71,5	19,1	12,7	30,4
2-87-15	389,5	-	-	71,5	331	16,1	32,0	0,1	<0,05	1,7	0,1	87,7	2,2	111,2	18,0	25,5	36,8
2-87-18	389,5	8,9	-375	71,4	322	19,3	30,5	0,5	0,1	1,9	0,1	88,6	2,1	106,1	20,6	21,7	31,2
2-87-19	389,5	9,1	-299	72,0	309	15,7	30,8	0,2	0,1	1,8	0,1	83,6	1,9	101,9	17,1	23,3	33,6
2-87-20	389,5	8,8	-300	72,0	266	17,1	35,7	1,4	0,1	1,4	<0,1	80,6	2,2	71,7	19,2	10,7	26,1
3-87-15	368,3	-	-	-	327	18,5	34,9	0,1	<0,05	2,1	0,1	94,3	2,2	93,0	18,9	26,2	37,7
3-87-18	368,3	7,8	-290	64,7	332	14,4	24,5	0,8	0,1	2,1	0,1	94,2	2,4	89,1	15,3	43,6	45,8
3-87-20	368,3	9,0	-285	64,0	272	19,5	35,1	<0,1	0,1	1,7	<0,1	83,1	2,7	66,2	19,8	12,9	31,5
3-51-15	370,0	9,2	-141	53,9	335	17,8	31,7	0,1	<0,05	1,7	<0,1	89,5	1,9	112,1	17,9	25,6	36,9
3-51-20	370,0	8,9	-250	54,0	267	18,4	32,4	<0,1	<0,05	1,6	0,2	78,9	2,4	69,0	19,1	13,2	32,2
5-51-15	382,1	9,5	-149	28,1	331	18,5	31,8	0,1	<0,05	1,8	0,1	89,0	1,9	109,7	17,7	24,8	35,7
К-река-15	359,7	-	-	-	63	3,0	3,7	1,3	<0,05	8,1	1,1	3,2	0,4	16,2	0,4	26,5	-
К-река-18	384,4	5,7	-	12,0	48	1,5	0,8	1,1	<0,05	7,2	1,0	3,3	0,4	12,4	0,1	20,9	-
К-река-19	384,4	8,0	42	9,0	43	2,9	0,9	1,1	<0,05	6,8	1,0	3,1	0,4	10,4	<0,1	16,8	-
К-река-19-1	423,4	6,5	281	9,0	49	2,7	0,4	0,8	<0,05	6,7	0,8	1,9	0,3	15,1	<0,1	20,9	-
К-река-20	384,4	6,9	70,	10,0		2,5	0,3	0,8		6,5	1,0	1,8	0,3		<0,3	20,1	-
поверхностный сток1_К	447,9	5,5	101	8,0	45	3,1	0,3	1,0	<0,05	5,4	0,8	2,0	0,3	14,0	<0,1	18,2	-
осадки2_К	395,7	6,5	43	8,0	42	3,5	0,3	1,1	<0,05	7,8	0,8	1,8	0,3	10,4	<0,1	16,1	-

5-51 1,8 мг/л. Магний в пробах среди катионов занимает подчиненное значение и его концентрации не превышают 0,2 мг/л.

Среди анионов наиболее распространены ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Диапазон концентраций HCO_3^- и CO_3^{2-} изменяется от 10,7 мг/л до 45,9 мг/л для HCO_3^- и от 26,1 мг/л до 48,1 мг/л для CO_3^{2-} соответственно. На втором месте – Cl^- , содержание которого может достигать до 30,5 мг/л: для скважины 1-87 от 22,2 мг/л до 32,7 мг/л, для скважины 2-87 от 30,5 мг/л до 35,7 мг/л, для скважины 3-87 от 24,5 мг/л до 35,1 мг/л, для скважины 3-51 от 31,7 мг/л до 32,4 мг/л, для скважины 5-51 31,8 мг/л соответственно. Далее следуют F^- с максимальным содержанием до 20,6 мг/л: для скважины 1-87 от 13,5 мг/л до 19,1 мг/л, для скважины 2-87 от 17,1 мг/л до 20,6 мг/л, для скважины 3-87 от 15,3 мг/л до 19,8 мг/л, для скважины 3-51 от 17,9 мг/л до 19,1 мг/л, для скважины 5-51 17,7 мг/л. Ион SO_4^{2-} с концентрацией до 19,5 мг/л (Таблица 5.2). Содержание нитрат иона маленькое и не превышает 0,8 мг/л. Воды также обогащены кремнием (от 66,2 мг/л до 100 мг/л SiO_2), алюминием (≥ 10 мг/л), вольфрамом, молибденом и рядом других аниогенных элементов.

На диаграмме Пайпера (Рисунок 5.7) представлено соотношение основных компонентов азотных термальных вод месторождения Кульдур.

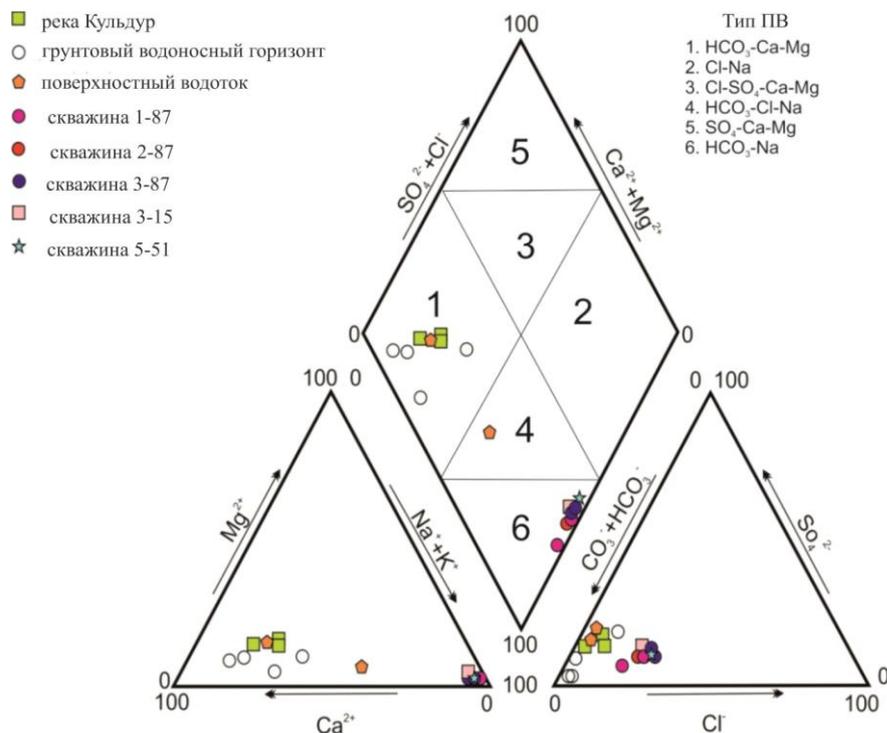


Рисунок 5.7. Диаграмма Пайпера, отображающая химический состав ПВ, термальных и поверхностных вод на месторождении Кульдур

Химический состав реки Кульдур – гидрокарбонатные кальциевые воды. Невысокая минерализация от 43,5 мг/л до 63,8 мг/л, характерная для горных рек. Из названия типа вод

следует, что основным катионом является Ca^{2+} , концентрация которого составляет от 6,5 мг/л до 8,1 мг/л. Остальные катионы имеют подчиненное значение: Na^+ от 1,8 мг/л до 3,3 мг/л, K^+ от 0,3 мг/л до 0,4 мг/л, Mg^{2+} от 0,8 мг/л до 1,1 мг/л. Среди анионов главную роль имеет HCO_3^- (CO_3^{2-} в речных водах не определялся) — от 16,8 мг/л до 26,5 мг/л. Содержание SO_4^{2-} находится в диапазоне от 1,5 мг/л до 3 мг/л, концентрация Cl^- от 0,3 мг/л до 0,9 мг/л. Для речных вод месторождения Кульдур характерна окислительная обстановка, при чем, следует отметить, что в верховьях реки значение окислительно-восстановительного потенциала выше и достигает 281 мВ, чем в пределах термальной площадки — 42-70 мВ, что скорее всего связано с влиянием разгрузки терм в местную гидросеть. рН речных вод близко к около нейтральным значениям от 5,7 до 8,0.

Образец воды поверхностного водотока и проба атмосферных осадков, которые удалось отобрать в 2019 году, практически идентичны по химическому составу. Химический состав — гидрокарбонатно-кальциевый, значения рН близки к около нейтральным — 5,5 для поверхностного стока и 6,5 для осадков. По химическому составу проба воды поверхностного стока и проба осадков близки с образцами речных вод.

Содержание общего углерода ($C_{\text{общ}}$, оно же ТС) не высоко и достигает значений 23,3 мг/л в термальных водах и 10,5 мг/л в поверхностных. Доля органического углерода ($C_{\text{орг}}$ оно же ТОС) в азотных термах мизерная и не превышает 2,5 мг/л, в поверхностных водотоках содержание $C_{\text{орг}}$ достигает 5,8 мг/л (Таблица 5.3).

Таблица 5.3.

Содержание общего, органического и неорганического углерода в термальных водах,

мг/л

Пробы	ТС	ИС	ТОС
1-87-18	16,1	13,6	2,5
1-87-19	16,1	14,4	1,7
2-87-19	23,3	21,5	1,8
2-87-18	13,4	12,9	0,5
3-87-18	17,0	16,0	1,0
река-18	8,52	2,75	5,8

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

5.3. Микрокомпонентный состав

Исследование микрокомпонентного состава минеральных вод имеет большое значение, так как оно может служить генетическим признаком и позволяет определять пути формирования состава минеральных вод. Наряду с макрокомпонентами характерными индикаторами азотных кремнистых терм, формирующихся в гранитных массивах, являются и другие элементы, содержащиеся в повышенных концентрациях, например: Si, F, Al, W, Mo, Ge, As и другие.

Микрокомпонентный состав термальных вод месторождения Кульдур представлен в таблице 5.4. Термальные воды заметно отличаются по концентрациям микрокомпонентов от речных вод Кульдура. Среди группы литофильных элементов стоит отметить высокие концентрации (ppm или мг/л) Si = 35,1–51,9 мг/л, F = 13,5–20,6 мг/л, Li = 0,22–0,37 мг/л, B = 0,43–0,59 мг/л, W = 0,16–0,18 мг/л, Al до 0,05 мг/л, Cs = 0,03 мг/л. Повышенные концентрации среди халькофильных элементов имеют As = 0,08–0,12 мг/л, а сидерофильных – Fe = 0,01–0,37 мг/л (Рисунок 5.8).

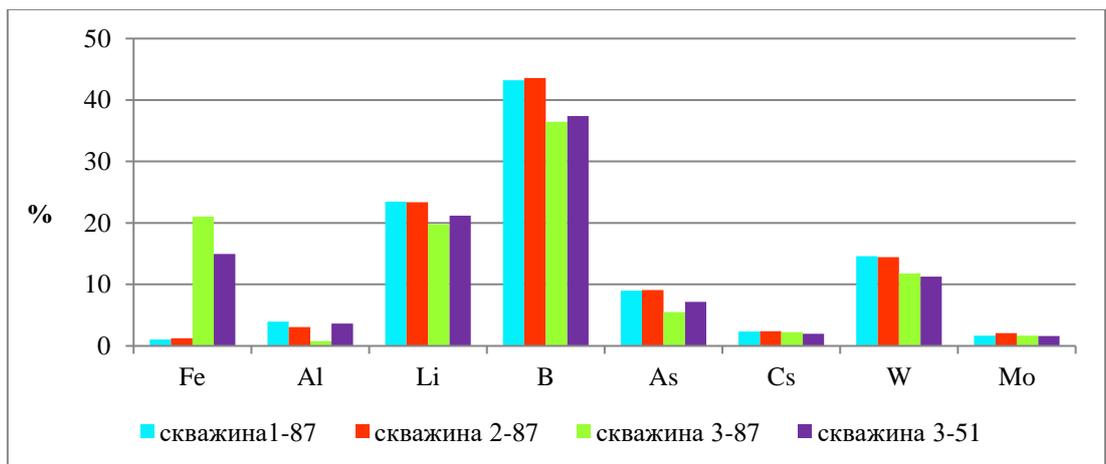


Рисунок 5.8. Соотношения концентраций главных микрокомпонентов в термальных водах месторождения Кульдур

В скважинах центральной зоны отмечаются несколько повышенные концентрации по Li и B. Стоит отметить, что по микрокомпонентному составу не было выявлено каких-либо отличий по термальным скважинам или температурным зонам.

Бор – это спутник редких щелочных элементов минеральных вод. Повышенные концентрации бора в термальных водах связаны с такими минералами как боросиликаты (например, датолит или данбурит) и алюмоборосиликатами (например, аксинит или турмалин).

Микрокомпонентный состав термальных и речных вод месторождения Кульдур

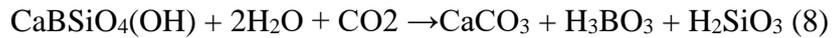
Компонент	Скважина 1-87			Скважина 2-87			Скважина 3-87			Скважина 3-51			Скважина 5-51	Река			Река
	Max	Min	Mean	*	Max	Min	Mean	**									
Fe	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,37	0,17	0,30	0,37	0,05	0,21	0,01	0,2437	0,0280	0,0927	0,0303
Al	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05	0,02	0,0904	0,0397	0,0531	0,0328
Li	0,37	0,22	0,28	0,35	0,22	0,27	0,35	0,23	0,28	0,35	0,25	0,30	0,37	0,0090	0,0028	0,0048	0,0008
B	0,59	0,43	0,51	0,59	0,44	0,51	0,58	0,47	0,52	0,53			-	0,0322	0,0106	0,0181	0,0082
Si	51,90	38,15	47,37	51,90	38,26	46,80	43,30	35,31	40,06	52,30	36,81	44,56	51,20	7,5600	4,8500	6,0700	7,0500
F	19,10	13,50	16,83	20,60	17,10	18,73	19,80	15,30	18,00	19,10	17,90	18,50	17,70	0,3800	0,1300	0,2550	0,1300
As	0,11	0,10	0,11	0,12	0,10	0,11	0,08	0,08	0,08	0,11	0,09	0,10	0,11	0,0119	0,0033	0,0058	0,0027
Cs	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0004	0,0001	0,0003	0,0000
W	0,18	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,17			0,16			-	0,0015	0,0002	0,0008	0,0002
Mo	0,02			0,02			0,02			0,02			-	0,0009			-
Ge	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01			0,01			-	0,0001	0,0001		0,0001
Be	0,12	0,09	0,10	0,12	0,08	0,10	0,03	0,02	0,02	0,08	0,07	0,08	0,05	0,065	0,017	0,039	0,019
Sc	0,18	0,10	0,13	0,17	0,12	0,14	0,14	0,09	0,11	0,12	0,12	0,12	0,11	0,101	0,027	0,056	0,038
V	0,10	0,04	0,07	0,06	0,04	0,05	0,06	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02	0,427	0,205	0,296	0,170
Cr	0,45	0,06	0,21	0,29	0,05	0,14	0,33	0,06	0,18	0,06	0,38	0,22	0,07	0,659	0,184	0,369	0,218
Mn	1,87	0,28	0,84	1,08	0,45	0,73	11,46	10,92	11,22	4,40	1,79	3,10	1,21	14,365	1,410	8,440	2,469
Co	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,02	0,03	0,07	0,02	0,04	0,02	0,083	0,019	0,063	0,075
Ni	8,38	0,39	2,52	0,65	0,44	0,55	1,73	0,52	1,03	0,77	0,27	0,52	1,29	1,585	0,432	0,991	0,662
Cu	14,78	0,90	4,77	0,83	0,63	0,77	1,65	0,95	1,21	2,57	1,55	2,06	2,31	1,676	0,628	1,215	2,228
Zn	27,69	3,40	11,60	5,82	1,94	4,11	5,07	1,80	3,96	3,53	2,94	3,23	53,52	6,812	2,498	4,760	3,883
Ga	12,06	10,46	11,31	12,45	10,29	11,30	2,64	0,45	1,65	11,71	9,80	10,76	10,20	0,144	0,043	0,101	0,028
Se	0,08	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,13	0,01	0,06	0,25	0,01	0,13	0,14	0,249	0,043	0,124	0,070

Компонент	Скважина 1-87			Скважина 2-87			Скважина 3-87			Скважина 3-51			Скважина 5-51	Река			Река
	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	*	Max	Min	Mean	**
Rb	30,14	25,27	27,57	30,31	24,61	27,25	33,48	29,70	32,16	31,10	25,53	28,32	25,97	0,82	0,39	0,67	0,24
Sr	68,76	62,01	64,30	69,49	57,99	65,00	86,28	81,63	84,00	113,57	68,46	91,02	65,31	59,30	51,61	55,10	47,92
Y	0,014	0,002	0,007	0,012	0,002	0,005	0,010	0,002	0,005	0,008	0,002	0,005	0,002	0,169	0,060	0,129	0,072
Zr	0,146	0,099	0,115	0,085	0,036	0,053	0,047	0,024	0,035	0,090		0,045	-	0,387	0,123	0,220	0,161
Ag	0,292	0,008	0,092	0,092	0,002	0,034	0,051	0,011	0,029	0,056	0,029	0,043	0,063	0,071	0,009	0,037	0,014
Cd	0,128	0,024	0,056	0,035	0,028	0,028	0,044	0,021	0,031	0,094	0,025	0,059	0,029	0,042	0,005	0,021	0,018
Sn	0,325	0,053	0,189	0,078	0,026	0,052	0,042			0,088			-	0,071	0,053	0,062	0,044
Sb	1,412	1,279	1,345	1,305	1,184	1,245	0,849			1,177			-	0,053	0,105	0,079	0,067
Te	0,107	0,008	0,057	0,017	0,006	0,012	0,086			0,008			-	0,022	0,007	0,014	0,001
Ba	2,546	0,552	1,350	1,461	0,441	0,960	0,764	0,333	0,576	1,265	0,580	0,923	0,589	4,705	4,190	4,448	4,996
Hf	0,009	0,002	0,005	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002				0,008	0,004	0,006	0,006
Ta	0,003	0,022	0,013	0,007	0,003	0,005	0,003			0,002				0,007	0,001	0,004	0,005
Tl	0,045	0,021	0,029	0,026	0,022	0,024	0,025	0,015	0,020	0,008	0,003	0,006	0,003	0,045	0,002	0,021	0,019
Pb	0,957	0,118	0,346	0,289	0,076	0,144	0,295	0,133	0,188	0,096	0,940	0,518	0,129	0,246	0,167	0,219	0,146
Bi	0,111	0,019	0,065	0,065	0,026	0,046	0,060			0,215			-	0,438	0,026	0,232	0,030
Th	0,005	0,001	0,003	0,003	0,001	0,002	0,004	0,001	0,002	0,004	0,004	0,004	0,002	0,037	0,032	0,039	0,032
U	0,056	0,002	0,025	0,015	0,0012	0,052	0,014	0,001	0,006	0,003	0,003	0,003	0,001	0,068	0,046	0,046	0,045

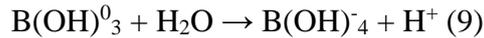
* скважина 5-51 была опробована единожды в 2015 г.

** в таблице приведены результаты опробования речных вод Кульдура в 10 км выше по течению в 2019 г.

Боросиликатные минералы достаточно хорошо подвергаются выщелачиванию из пород даже при небольших концентрациях CO_2 [Крайнов, 2012]:



Формы нахождения бора в подземных водах недостаточно ясны. На данный момент предполагается. Что основной формой нахождения бора в воде являются борные кислоты и их анионы. При низких концентрациях бора преобладают молекулы ортоборной кислоты и ее анионы [Крайнов, 2012]. В щелочных средах в основном существуют ионы типа $\text{B}(\text{OH})_n^{(3-n)-}$. Их образование происходит по следующей схеме гидролиза [Крайнов, 2012]:



Относительно высокие концентрации щелочных элементов Li–Rb–Cs в термальной воде связаны с процессами массопереноса в системе порода-вода (растворение, выщелачивание, ионный обмен). Вследствие высокой растворимости соединений щелочных металлов термальные воды будут недонасыщены по данным компонентам.

Появление мышьяка As в термальных водах обусловлено присутствием вкрапленников арсенопирита FeAsS и сульфидов серы – реальгара AsS и аурипигмента As_2S_3 , образующие хорошо растворимые соединения. Повышенные концентрации As обычно связаны с водами $\text{HCO}_3\text{--Na}$ состава, так как причина этого кроется в более высокой растворимости натриевых соединений анионов мышьяковой и мышьяковистой кислоты.

Повышенные концентрации таких редких анионогенных компонентов как Ge, Mo, W и других обусловлено общими свойствами этих элементов. Степени диссоциации их кислот возрастает с ростом pH [Крайнов, 2012]. Натриевые соли данных элементов хорошо растворимы, поэтому азотные термы всегда недонасыщены по вольфраму, молибдену, германию (при 40–50 °C растворимость $\text{Na}_2\text{GeO}_3 = 492$ г/кг; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 690$ г/кг; $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 779$ г/кг; $\text{Na}_2\text{SeO}_4 = 822$ г/кг). Данные элементы накапливаются в термах с ростом минерализации, pH среды и увеличения соотношения Na/Ca, так как увеличение концентрации кальция в системе может приводить к снижению содержания редких анионогенных элементов из-за малой растворимости германатов, молибдатов и вольфраматов кальция ($\text{PP}_{\text{CaWO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}$; $\text{PP}_{\text{CaMoO}_4} = 3 \cdot 10^{-9}$) [Крайнов, 2012]. При этом следует отметить, что в термах сохраняются те же соотношения элементов (Mo/W и др.), которые присутствуют в породах.

Остальные микрокомпоненты имеют подчиненное значение. Максимальные концентрации среди литофильных элементов имеют (ppb или нг/л) Sr = 57,99–113,57 нг/л, Rb = 25,53–33,48 нг/л, а среди халькофильных – Cu до 14,79 нг/л, Zn до 27,69 нг/л и Ga до 12,45 нг/л.

Присутствие U и Th в термальных водах объясняется общим радиоактивным фоном водовмещающих гранитов и гранодиоритов.

Кремний Si. Кремний в азотных термальных водах является одним из главных бальнеологических компонентов, по которым данные воды относятся к лечебным минеральным. Концентрации кремния в кульдурских термах превышает значения ПДК для питьевых вод в 4–5 раз (ПДК до 10 мг/л).

На рисунке 5.9 отображены изменения концентрации H_4SiO_4 в течение достаточно длительного промежутка времени. В связи с требованиями ГОСТа Р ИСО/МЭК 17025-2000 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» [ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000, 2000] в 2007 г. был внедрен в работу в лабораторию месторождения Кульдур новый метод определения кремния — Фотометрическое определение кремния в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты в поверхностных водах суши [РД 52.24.433-95, 2015]. При использовании нового метода отмечается некоторое увеличение концентрации метакремниевой кислоты. Данные за 2015, 2018–2020 гг. были получены математическим пересчетом H_4SiO_4 из Si, определяемого с помощью ионного хроматографа.

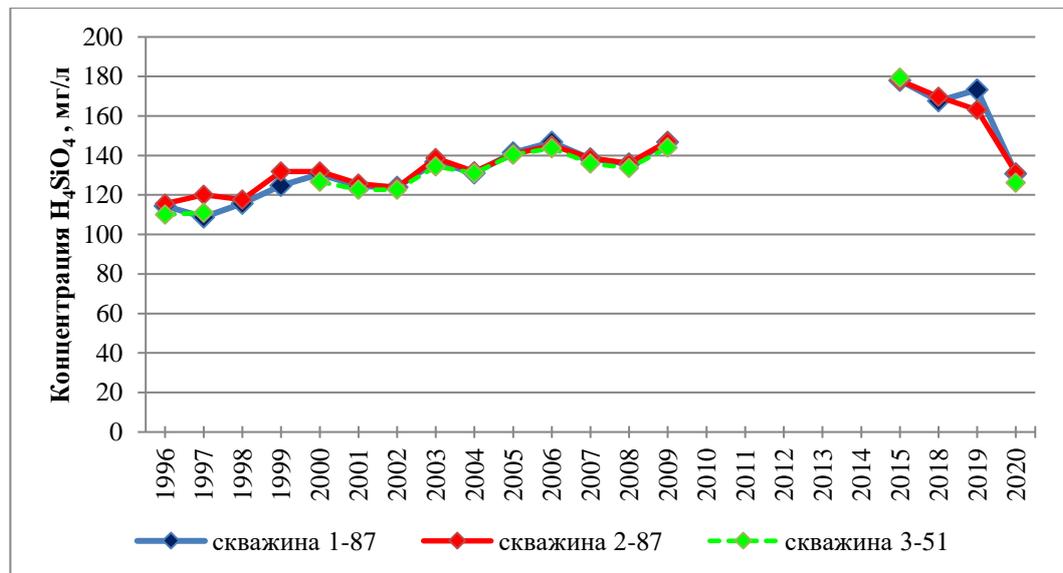
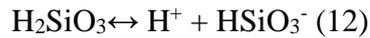
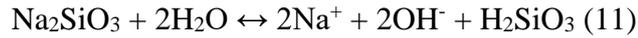


Рисунок 5.9 Среднегодовые графики распределения концентраций ортокремниевой кислоты для скважин 1-87, 2-87 и 3-51 с 1996 г. по 2009 г. и с 2015 г. по 2020 г.

Обогащение природных вод кремнием происходит в результате процесса химического выветривания кремнийсодержащих пород, а именно алюмосиликатов. Гидролиз первичных алюмосиликатов происходит при высоких температурах и давлениях по следующей схеме:



где n относится к неопределенным атомным отношениям, o - соответственно к октаэдрическим координациям; M - катионы металлов Na, K, Ca [Шварцев, 1998]. Так как среди основных породообразующих минералов присутствует Na-полевой шпат, то реакцию гидролиза можно записать так:



Продуктами гидролиза являются сильное основание и слабая кислота, а поскольку H_2SiO_3 диссоциирует только в очень малой степени, то гидроксильные ионы преобладают в воде над водородными, и раствор имеет щелочную среду.

Кремний в водах образует большое количество соединений и может находиться во взвешенном, коллоидном или растворенном состоянии. Кремнекислота в термальных водах содержится в коллоидной форме в виде высокодисперсного золя (или коллоидального комплекса, состоящего из групп SiO_2), в мономолекулярной недиссоциированной форме в виде метакремниевой (H_3SiO_3) или ортокремнёвой (H_4SiO_4) кислот и, наконец, в ионной форме в виде гидросиликата (HSiO_3^-) [Барабанов, Дислер, 1968]. Кремневая кислота слабо диссоциирует в водном растворе. Раздельное определение форм кремнекислоты представляет несомненный интерес, так как они могут иметь разное терапевтическое значение. По данным геохимического моделирования в пакете MINTEQA2 удалось вычислить процентные соотношения форм кремния в термальных водах. Оказалось, что из всего кремния 64,65% – это H_4SiO_4 , 35,25% – это H_3SiO_3^- , а остаток 0,09% приходится на $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ при температуре 72°C.

Гель кремниевой кислоты быстро обезвоживается, с образованием халцедона ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), выпадает в осадок и также не отражается в составе раствора. Стоит отметить, что термы действительно пересыщены по халцедону (Sat.Index = 0,159) и кварцу (Sat.Index = 0,545). Таким образом, в растворе накапливаются *гидрокарбонаты*, катионный состав которых зависит от состава металлов, входящих в кристаллическую решетку растворяющихся силикатов.

Фтор F. Фтор - неметалл семейства галогенов, которое также содержит хлор, бром и йод. Это - одновалентный галоген с атомной массой 18,9984. Кларк фтора в земной коре 0,064%. Фтор является самым активным элементом среди галогенов, так как обладает среди них наибольшей электроотрицательностью. Это относительно малораспространенный легкий элемент, в природе имеет единственную валентность -1 (фторид-ион). Геохимическое поведение фтора определяется образованием летучих соединений, изоморфизмом близких по ионным радиусам фторида и гидроксид-иона. Главные минералы – апатит и силикаты, содержащие гидроксид. Наибольшие концентрации достигаются в щелочных породах и редкометальных гранитах, входит в состав многих минералов пегматитов. Фтор является важным компонент вулканических газов и гидротермальных растворов, является комплексообразователем, обеспечивая перенос элементов-гидролизатов. Перенос в природных водах ограничен растворимостью флюорита и адсорбцией на глинистых минералах. Основная масса элемента входит в состав силикатных пород, в которых сложный флюорофосфат апатит,

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ является одним из главных минералов фтора. Вторая часть фтора входит в сложные гидроксисиликаты и гидроксиялюмосиликаты, в которых гидроксильные ионы (ОН) могут в значительной степени замещаться фтором, как это обычно наблюдается в амфиболах и минералах группы слюд (биотите и мусковите). Во многих породах, особенно образованных на поздних стадиях магматической эволюции, количество фтора в таких силикатах может даже быть выше, чем в апатите. В магматических породах встречается и флюорит; в некоторых нефелиновых сиенитах встречается виллиомит NaF .

Фтороносные трещинно-жильные термальные воды непосредственно связаны с массивами интрузивных, эффузивных или метаморфических пород. Примеры так трещинно-жильных вод известны в Забайкалье, Приморье, Камчатке, а также на территории Казахстана, Киргизии и Таджикистана.

Содержание F^- в исследуемых термах высоко и превышает примерно в 15 раз значения ПДК для питьевых вод (1,5 мг/л). Содержание фтора в термальных водах колеблется от 13,5 до 21 мг/л. На рисунке 5.10 представлены данные мониторинга за содержанием фтора с 1996 г. по 2009 г. Для скважин центральной зоны 1-87 и 2-87 прослеживается идентичная форма графиков изменения концентрации фтора от времени. Повышение концентраций фтора после 2007 г. связано с переходом на методику определения массовой концентрации фторидов по ГОСТ 4386-89 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фтора» [ГОСТ 4386-89, 1990]. До этого использовалась методика, разработанная Дальневосточным филиалом Центрального НИИ курортологии и физиотерапии, г. Владивосток. Погрешность производимых анализов не выходит за рамки допустимой. На рисунке 5.11 представлены среднегодовые графики распределения концентраций фтора для скважин 1-87, 2-87 и 3-51 с 1996 г. по 2009 г. и с 2015 г. по 2020 г. Характер графиков распределения данных мониторинга фтора у скважин центральной и периферийной зоны идентичны, что позволяет прийти к выводу о едином источнике поступления фтора в не зависимости от температуры. Хотелось отметить, что до 2007 г. средняя концентрация по фтору была $\sim 16 \pm 2$ мг/л, после смены методики концентрация возросла в среднем на 5 мг/л и составляет $21,4 \pm 1$ мг/л. По результатам опробования термальных скважин и определения концентрации фтора методом ионной хроматографии на высокоэффективном ионном жидкостном хроматографе LC-20 (Shimadzu, Япония) среднее содержание фтора в термальных водах колеблется от 16,8 до 18,7 мг/л, что схоже с данными прошлых лет.

Достаточно очевидно, что высокие концентрации F^- связаны с составом водовмещающих пород и гидрогеологическими условиями циркуляции вод [Лаврушин, 2012]. При исследовании геохимического и минералогического состава водовмещающих пород Пионерского массива

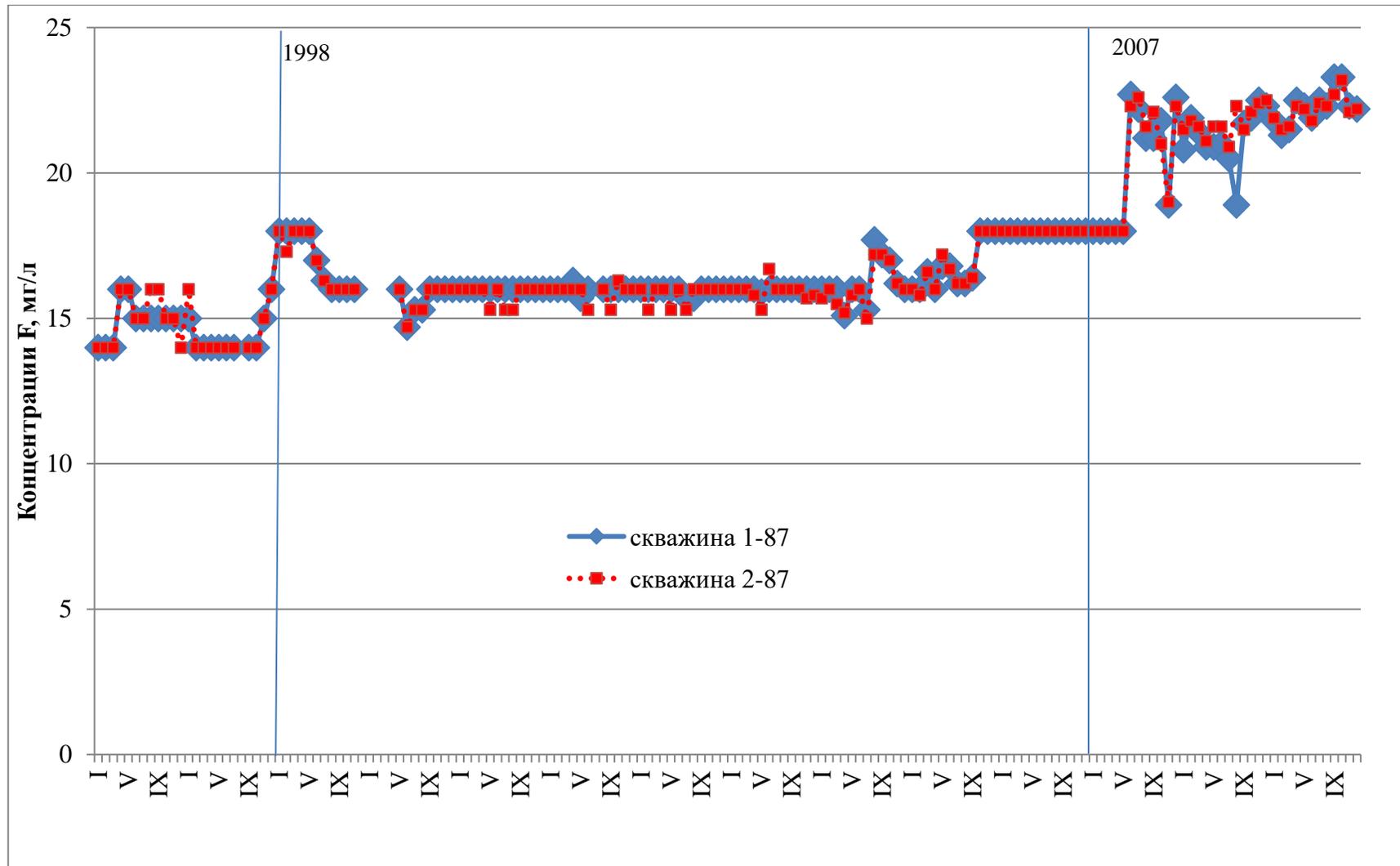


Рисунок 5.10. Данные режимных наблюдений за концентрацией фтора в скважинах 1-87 и 2-87 с 1996 по 2009 гг. [Кулаков, 2010]

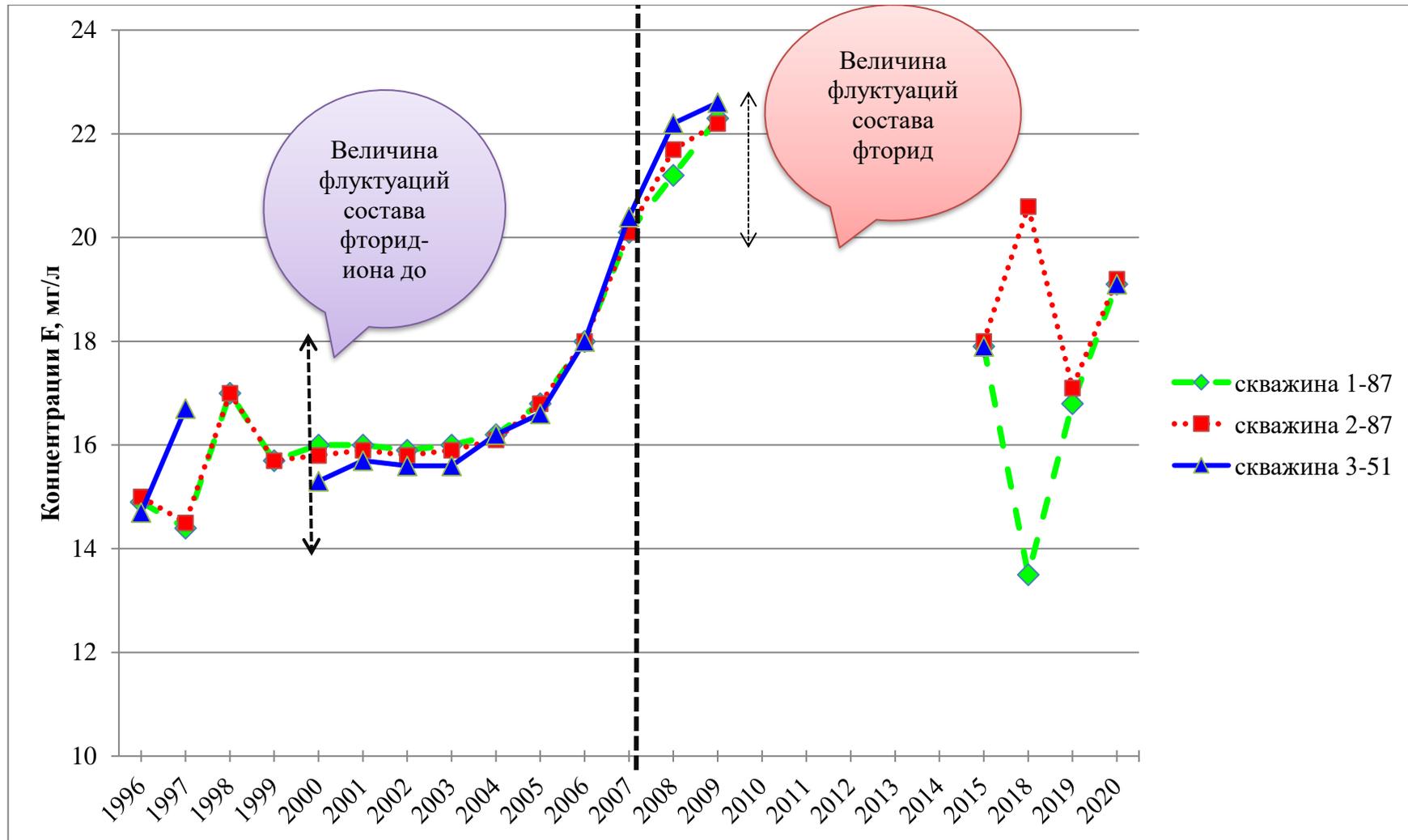
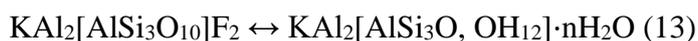
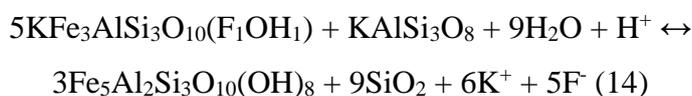


Рисунок 5.11. Среднегодовые графики распределения концентраций фтора для скважин 1-87, 2-87 и 3-51 с 1996 г. по 2009 г. и с 2015 г. по 2020 г. График построен автором на основании данных [Кулаков, 2010]

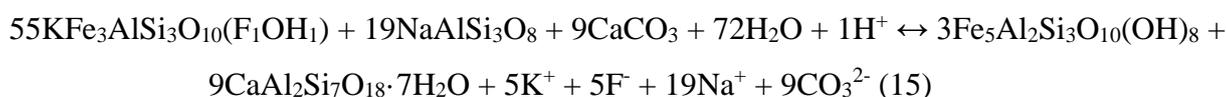
были выявлены основные фтор содержащие минералы: фторсодержащие силикаты, а именно слюды (например, биотит, мусковит) и фосфаты ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Стоит отметить, что фторапатит является аксессуарным минералом (не более 4%) в породе, в то время как слюды составляют ~15–25%. Флюорит CaF_2 не был обнаружен в породах. Высокие содержания фтора в биотите связано с преобладанием аниогенного изоморфизма $\text{F} \leftrightarrow \text{OH}$. Вынос фтора из слюд сопряжен с гидратацией, которая происходит по следующей реакции, которая приведена на примере мускавита [Крайнов, 2012]:



Биотит на 70–90% замещен вторичными минералами – в основном хлоритом (см. гл. 4.3). Так как хлорит не включает в свою структурную решетку F^- , то хлоритизированный биотит является потенциальным источником фтора [Seelig, 2010]:



Процесс выщелачивания фтора из пород зависит от многих факторов: от соотношения во времени массы флюида и породы (что практически очень трудно оценить), от pH, от химического состава воды. Так для вод с высокими значениями pH реакция (14) должна быть дополнена следующим образом [Seelig, 2010]:



Данная реакция отражает процесс изменения гранитоидных пород, контактирующих с водой при невысоких температурах.

Расчетами установлено, что среди состояний фтора в термальных водах кристаллических массивов преобладает $\text{F}^- (>90\%)$, минимальную значимость имеет NaF^0 [Крайнов, 2012]. Концентрации фтора напрямую зависят от химического состава, а именно от преобладания определенного катиона в составе термальных вод. $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды более благоприятны для извлечения фтора из пород и его накопления в воде (из-за разной растворимости минералов NaF и CaF_2). Поэтому термы месторождения Кульдур HCO_3 имеют повышенные концентрации фтора.

Редкоземельные элементы (REE или РЗЭ). Данная группа элементов используется не только геохимиками при определении условий формирования пород (как осадочных, так и изверженных), но и активно рассматривается гидрогеологами для реконструкции физико-химических условий образования минеральных и термальных вод. Наравне со стабильными изотопами ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ и так далее) и генетическими коэффициентами (например, $r\text{Na}/r\text{Cl}$, Cl/Br) РЗЭ могут применяться как один из инструментов в гидрогеохимии для прослеживания эволюции подземных вод. Данное положение связано с тем, что РЗЭ слабо

подвержены влиянию гидротермальных процессов [Скублов, 2005], могут нести дополнительную информацию об окислительно-восстановительных условиях среды и служить индикаторами физико-химических процессов [Чудаев и др., 2016].

В литературе наиболее часто нормирование РЗЭ минеральных и термальных вод производят на хондрит C1 [Харитонов и др., 2020], на средний постархейский австралийский глинистый сланец PAAS [Inguaggiato, Rizzo, 2004; Inguaggiato et. al., 2017; Biddau et. al., 2002] или Северо-Американский сланец NASC [Fiket, 2015; Челноков, 2020]. В данной работе РЗЭ азотных терм были нормированы на хондрит C1, так как водовмещающие породы – граниты были отнормированы на данный стандарт. Состав хондрита может отличаться по данным разных авторов, но при логарифмировании разница нивелируется. В данной работе использовался состав хондрита C1, заимствованный из работы [Sun, 1989].

Концентрация истинно растворенных форм РЗЭ (Таблица 5.5) в исследуемых термальных водах низкая и колеблется в достаточно широких пределах – от 0,039 до 0,0001 мкг/л. Во всех пробах преобладают ЛРЗЭ (около 86,3%), затем следуют ТРЗЭ (не более 17,4%) и СРЗЭ (до 7%). В целом общая низкая концентрация РЗЭ в рассматриваемых термальных водах типична для низкоминерализированных вод кристаллических массивов [Чудаев и др., 2016; Демонова и др., 2019; Челноков, 2020]. Такое низкое содержания РЗЭ обусловлено щелочным рН водной среды, при котором элементы группы в воде практически не накапливаются [Biddau et. al., 2002]. Данная тенденция наиболее заметна для легких РЗЭ, чем для тяжелых [Biddau et. al., 2002]. Коэффициент $(La/Yb)_n$, характеризующий величину фракционирования легких лантаноидов относительно тяжелых варьирует от 5,48 до 8,89 для скв. 1-87, от 4,56 до 5,38 для скв. 2-87, от 5,17 до 12,25 для скв. 3-87 и составляет 5,87 для скважины 3-51.

Нормированные спектры распределения РЗЭ в термальных и речных водах, а также в водовмещающих пород представлены на рисунке 5.12. Исследование РЗЭ показало отчетливое снижение содержания в сторону тяжелых РЗЭ и преобладание легких РЗЭ как в термальных, так и в речных водах.

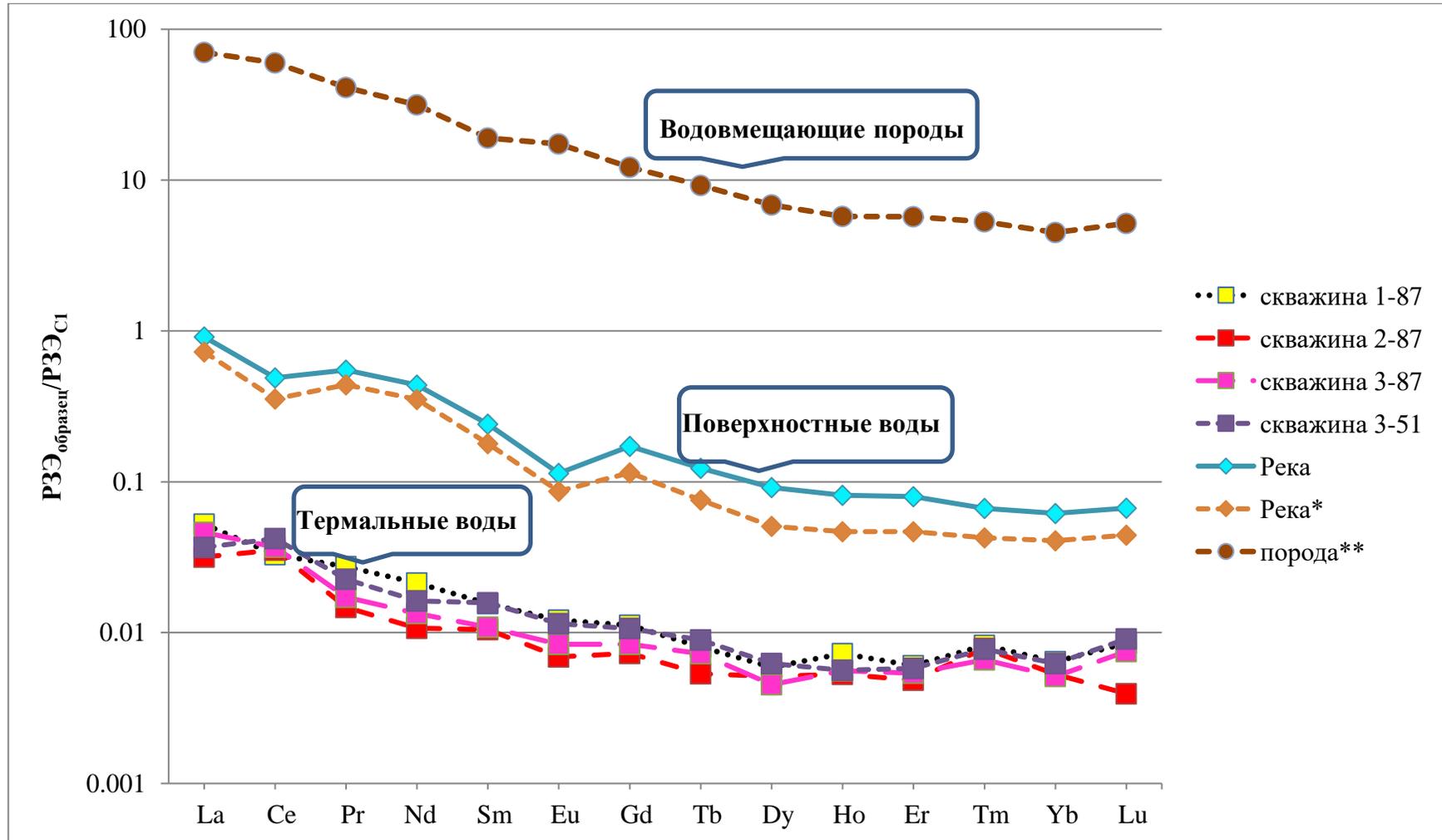
В целом форма кривых распределения РЗЭ в термальных и речных водах подобна трендам распределения РЗЭ в водовмещающих породах. Несмотря на значительное колебание абсолютных значений концентрации РЗЭ, которое иногда может достигать 35%, в исследованных водах спектры их распределения остаются стабильно похожими, что свидетельствует о едином источнике компонентов, как в термальных, так и в пресных поверхностных водах. Также стоит отметить, что концентрация РЗЭ в термальных водах на порядок ниже, чем в речных водах, что непосредственно связано с окислительно-

Содержание РЗЭ в термальных и речных водах месторождения Кульдур

Компонент	Скважина 1-87			Скважина 2-87			Скважина 3-87			Скважина 3-51	Река			Река	
	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	*	Max	Min	Mean	**	
La	мкг/л	0,0201	0,0057	0,0124	0,0099	0,0035	0,0075	0,0160	0,0058	0,0109	0,0087	0,3364	0,1307	0,2168	0,1725
Ce		0,0299	0,0108	0,0201	0,0394	0,0060	0,0216	0,0371	0,0080	0,0225	0,0257	0,4884	0,1741	0,2996	0,2168
Pr		0,0040	0,0014	0,0026	0,0022	0,0008	0,0014	0,0026	0,0006	0,0016	0,0021	0,0799	0,0312	0,0523	0,0419
Nd		0,0162	0,0051	0,0100	0,0084	0,0028	0,0050	0,0098	0,0027	0,0062	0,0076	0,3110	0,1219	0,2047	0,1640
Sm		0,0028	0,0017	0,0024	0,0025	0,0010	0,0016	0,0023	0,0010	0,0017	0,0024	0,0525	0,0220	0,0370	0,0274
Eu		0,0008	0,0004	0,0007	0,0004	0,0003	0,0004	0,0006	0,0003	0,0005	0,0007	0,0087	0,0042	0,0066	0,0050
Gd		0,0029	0,0014	0,0023	0,0025	0,0010	0,0015	0,0026	0,0009	0,0017	0,0022	0,0476	0,0190	0,0353	0,0236
Tb		0,0004	0,0003	0,0003	0,0004	0,0001	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0058	0,0024	0,0046	0,0028
Dy		0,0022	0,0011	0,0015	0,0024	0,0007	0,0013	0,0016	0,0007	0,0011	0,0016	0,0280	0,0125	0,0233	0,0129
Ho		0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0001	0,0003	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0054	0,0021	0,0046	0,0026
Er		0,0016	0,0007	0,0010	0,0013	0,0004	0,0008	0,0011	0,0006	0,0009	0,0010	0,0153	0,0075	0,0132	0,0077
Tm		0,0003	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0021	0,0010	0,0017	0,0011
Yb		0,0016	0,0007	0,0011	0,0016	0,0005	0,0009	0,0009	0,0008	0,0009	0,0011	0,0116	0,0054	0,0105	0,0069
Lu		0,0003	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0020	0,0011	0,0017	0,0011
∑РЗЭ		0,0837	0,0300	0,0552	0,0719	0,0174	0,0428	0,0759	0,0223	0,0491	0,0541	1,3946	0,5351	0,9119	0,6864
∑ЛРЗЭ	%	83,86	76,76	81,69	83,49	75,09	82,94	86,31	77,26	84,26	81,59	87,18	85,58	84,81	86,71
(La/Yb) _n		8,89	5,48	8,16	4,56	5,38	5,98	12,25	5,17	8,98	5,88	20,89	17,21	14,81	17,90
Eu/Eu*		0,90	0,90	0,91	0,54	0,95	0,79	0,80	1,08	0,88	0,89	0,53	0,62	0,56	0,60
Ce/Ce*		0,82	0,93	0,87	2,08	0,90	1,63	1,40	1,03	1,31	1,46	0,73	0,67	0,69	0,63

* скважина 3-51 была опробована единожды на РЗЭ в 2020 г.

** в таблице приведены результаты опробования речных вод Кульдур в 10 км выше по течению в 2019 г.



* приведены результаты опробования речных вод Кульдура в 10 км выше по течению в 2019 г.

** усредненный состав водовмещающих пород

Рисунок 5.12. Распределения средних концентраций редкоземельных элементов в термальных и речных водах (а также в водовмещающих породах) по отношению к хондриту C1 [Sun, 1989]

восстановительными условиями среды, рН, формами миграции и процессами адсорбции/десорбции гидроксидами Al, Fe, Mn [Вах и др., 2013; Харитонов, Вах, 2015]. В форме распределения спектров РЗЭ исследуемых в термальных водах и водовмещающих породах положительная аномалия по европию Eu/Eu^* является более пологой или практически отсутствует, в отличие от речных вод. Eu/Eu^* близко к 1 (что говорит об отсутствии аномалии) составляет в среднем 0,91 для скважины 1-87; 0,79 – для скважины 2-87; 0,88 – для скважины 3-87 и 0,89 для скважин 3-51 соответственно, что указывает на обеднение европием. Наличие положительной аномалии по европию обусловлено его поступлением в раствор при гидротермальном растворении основного минерала водовмещающих толщ — плагиоклаза (или полевого шпата) [Fiket et al, 2015; Скублов, 2005]. Сглаженность аномалии как в породах, так и в термальных водах связана одновременно с восстановительной обстановкой среды, присутствием фтора в составе терм и их высокими температурами, регулируемыми диффузией и массоперенос в системе вода-порода. Считается, что отрицательная Eu/Eu^* аномалия связана с верхней континентальной корой, а положительная - характерна для нижней коры и верхней мантии [Тейлор, Мак-Леннон, 1988].

В скважинах 2-87, 3-87 и 3-51 отмечается небольшая Ce/Ce^* цериевая положительная аномалии. Сглаженность формы аномалии, скорее всего, вызвано восстановительной обстановкой в исследуемой термальной системе [Fiket et al, 2015; Скублов, 2005]. Для термальных вод скважины 1-87 коэффициент Ce/Ce^* близок к единице, что говорит об отсутствии цериевой аномалии.

Для речных вод отмечаются четкие отрицательные Ce/Ce^* и Eu/Eu^* аномалии. Появление Ce аномалии в речных водах может быть связано с окислением Ce^{3+} в Ce^{4+} . Окисленная форма становится менее подвижной и адсорбируется на поверхности взвешенных частиц [Дубинина, 2004], либо отрицательная цериевая аномалия в речных водах может быть связана с образованием комплексов с органикой. Величина Ce/Ce^* аномалии составляет 0,67–0,73. Появление Eu/Eu^* аномалии в речных водах на территории месторождения Кульдур и в 10 км выше по течению определяется общим геохимическим составом пород зоны гипергенеза, входящих в область водосборного бассейна. Также было проведено определение РЗЭ во взвеси, то есть того, что остается на мембранном фильтре $>0,45$ мкм после фильтрования. Следует сразу оговорить один важный момент: понятие «взвесь» определено при исследовании речных вод, так как процессы сорбции/десорбции активно влияют на фракционирование РЗЭ в системе вода-взвесь. Для термальных же вод понятие «взвеси» достаточно неопределенно. По мнению исследователей [Чудаев и др., 2016] в составе твердой взвеси, получающейся при высокой скорости водообмена термальных вод, находятся преимущественно тонкодисперсные

вторичные минералы. В таблице 5.6 приведены данные по 4 скважинам, а также для реки Кульдур.

Таблица 5.6

Содержание РЗЭ во взвеси для термальных вод месторождения и реки Кульдур

Компонент		скважина 1-87	скважина 2-87	скважина 3-87	скважина 3-51	река Кульдур*	река Кульдур**
La	МКГ/Л	0,047	0,103	0,090	0,048	0,347	0,334
Ce		0,089	0,208	0,172	0,100	0,689	0,715
Pr		0,013	0,027	0,031	0,012	0,087	0,088
Nd		0,039	0,086	0,063	0,037	0,297	0,336
Sm		0,010	0,017	0,013	0,010	0,045	0,077
Eu		0,002	0,004	0,004	0,002	0,005	0,013
Gd		0,011	0,020	0,016	0,014	0,038	0,074
Tb		0,002	0,003	0,002	0,003	0,004	0,011
Dy		0,013	0,019	0,014	0,024	0,016	0,056
Ho		0,003	0,004	0,003	0,006	0,003	0,011
Er		0,009	0,014	0,009	0,020	0,006	0,033
Tm		0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,005
Yb		0,010	0,015	0,009	0,024	0,006	0,033
Lu		0,001	0,002	0,001	0,004	0,001	0,005
Σ РЗЭ			0,251	0,525	0,427	0,308	1,544
$(La/Yb)_n$		3,519	4,900	7,491	1,420	41,186	7,361
Eu/Eu*		0,533	0,687	0,751	0,579	0,382	0,518
Ce/Ce*		0,869	0,961	0,802	1,027	0,972	1,022
Σ ЛРЗЭ	%	74,9	80,8	83,2	64,2	92,0	82,3
Σ СРЗЭ		4,6	4,1	3,9	4,1	3,2	5,0
Σ ТРЗЭ		20,5	15,1	12,9	31,7	4,8	12,8

*опробование речных вод выше зоны разгрузки термальных вод в реку

**опробование речных вод зоне разгрузки термальных вод в реку

Для интерпретации приведены графики (Рисунок 5.13) нормированных кривых РЗЭ по хондриту С1, на который нормировались термальные воды.

Из представленного графика видно, что нормированные кривые взвеси термальных вод и реки Кульдур аналогичны фильтрованным образцам. Взвеси также как и фильтрованные образцы термальных вод обеднены по ТРЗЭ. Во всех образцах взвеси преобладают ЛРЗЭ (83 %), на следующем месте идут ТРЗЭ (до 32 %) и СРЗЭ (4,6 %). Установлено существенное геохимическое фракционирование между ЛРЗЭ и ТРЗЭ. Коэффициент $(La/Yb)_n$ варьирует от 3,52 (скв. 1-87) до 7,50 (скв.3-87). Стоит отметить, что максимальное содержание во взвесах ТРЗЭ превышает фильтрованные образцы на 13-14 %.

При этом отчетливо фиксируется отрицательная Eu/Eu* аномалия во взвеси для всех скважин, в отличие от фильтрованных образцов термальных вод. Это говорит об обеднении Eu взвеси по сравнению с растворенными формами в термальной воде. Величина Eu/Eu* аномалии

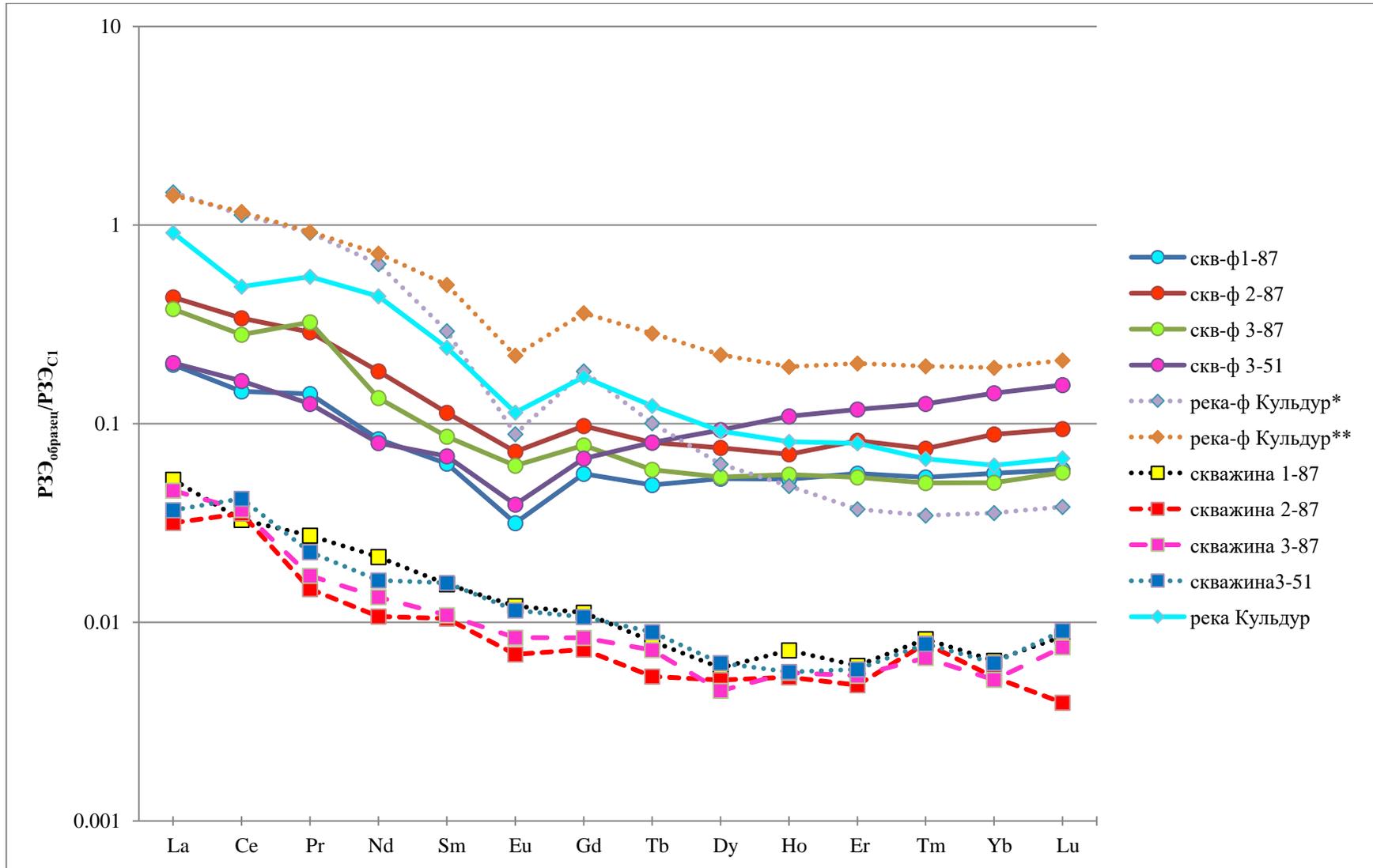


Рисунок 5.13. Нормированные тренды распределения РЗЭ в термальной воде и взвеси для месторождения Кульдур

для взвеси составляет 0,53 для скважины 1-87; 0,69 – скважины 2-87; 0,75 – скважины 3-87 и 0,58 – для скважины 3-51 соответственно.

Цериевая Ce/Ce^* же аномалия во взвесах речных и термальных вод отсутствует. Ce/Ce^* близко к единице: для взвеси скважины 1-87 Ce/Ce^* составляет 0,869; для скважины 2-87 – 0,961; для скважины 3-87 – 0,802; для скважины 3-51 – 1,027.

Для исследования неорганических форм миграции РЗЭ был использован ПК «Селектор» [Чудненко, 2010]. Расчет термодинамических свойств компонентов водного раствора производится по уравнениям НКФ [Helgeson et al., 1981; Shock, 1988; Tanger, 1988; Johnson et al., 1992; Shock et al., 1992]. Они позволяют рассчитать изменения основных термодинамических характеристик компонентов водного раствора в области 0–1000 °С и 1–5000 бар: $V(T,P)$, $g(T,P)$, $h(T,P)$, $s(T,P)$.

Элемент Pm (прометий) можно рассматривать как окончательный случай правила Оддо-Харкинса. Прометий с нечетным атомным номером 61 не имеет стабильных изотопов. Поэтому на рисунке 5.14 в этой работе существует разрыв между Ce и Nd.

Проведя расчеты для 4-х скважин (1-87, 2-87, 3-87 и 3-51) за период с 2018 по 2020 гг. удалось установить наиболее распространенные комплексные формы миграции для всех РЗЭ: $PZЭ[O_2]^-$, $PZЭ[O_2H^*]$, $PZЭ[CO_3]^+$, $PZЭ[F_2]^+$, $PZЭ[F]^{+2}$ (Рисунок 5.14).

Во всех скважинах не зависимо от температуры преобладающими формами миграции являются $PZЭ[O_2]^-$, $PZЭ[O_2H^*]$. Начиная со средних РЗЭ, преобладающей формой миграции становится $PZЭ[O_2]^-$. У легких же РЗЭ преобладающей формой миграции является $PZЭ[O_2H^*]$. Еще одной из распространенных форм миграции является $PZЭ[CO_3]^+$. Содержание карбонатной формы плавно уменьшается в ряду от La до Lu (Рисунок 5.14.В). Стоит отметить, что в скважинах 3-87 и 3-51 с температурой 64°С и 55°С соответственно содержание $PZЭ[CO_3]^+$ выше, чем в высокотемпературных скважинах. Максимальные содержания карбонатного комплекса РЗЭ характерно для лантана La и составляет 51,3% и 19,5% для скважин 3-51 и 3-87.

Комплексы РЗЭ с фтором $PZЭ[F_2]^+$ и $PZЭ[F]^{+2}$ присутствуют в термальных водах из-за высокого содержания фтора (до 20 мг/л). Содержание фтористых комплексов уменьшается от La до Lu. Следует оговорить, что в некоторых пробах термальных вод при увеличении концентрации Cl некоторые РЗЭ начинают образовывать параллельно с фтором комплексы с хлором. Такими элементами являются, например, Sm, Eu, Gd.

Свободный ион REE^{3+} считается наиболее реакционноспособным веществом, особенно для адсорбции на биогенных частицах. Необходимо оговорить, что эта адсорбция приводит к «фракционированию» по ряду РЗЭ, аналогичному фракционированию

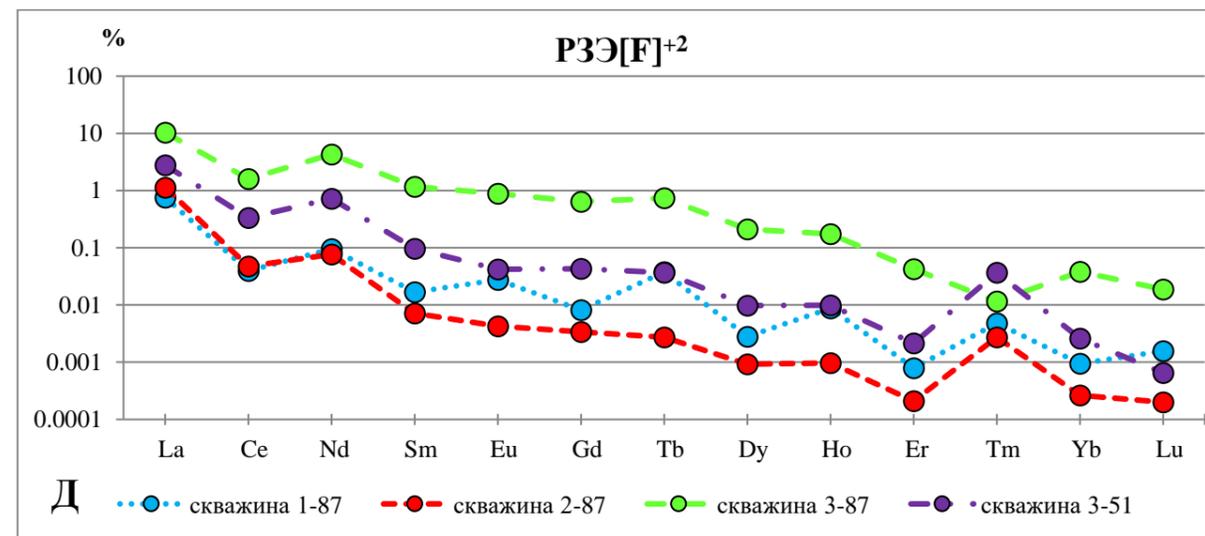
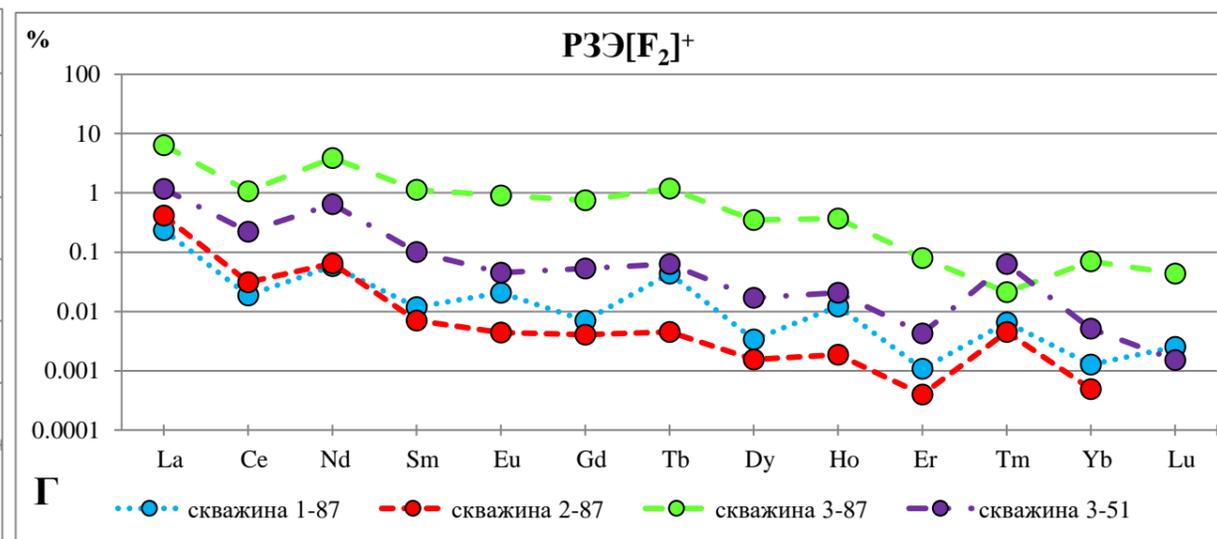
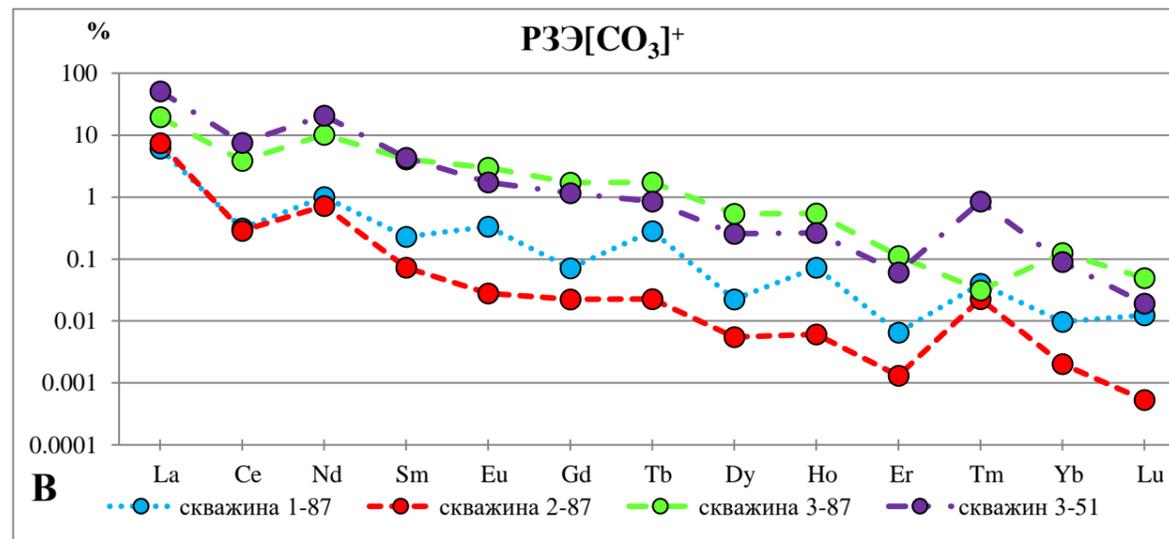
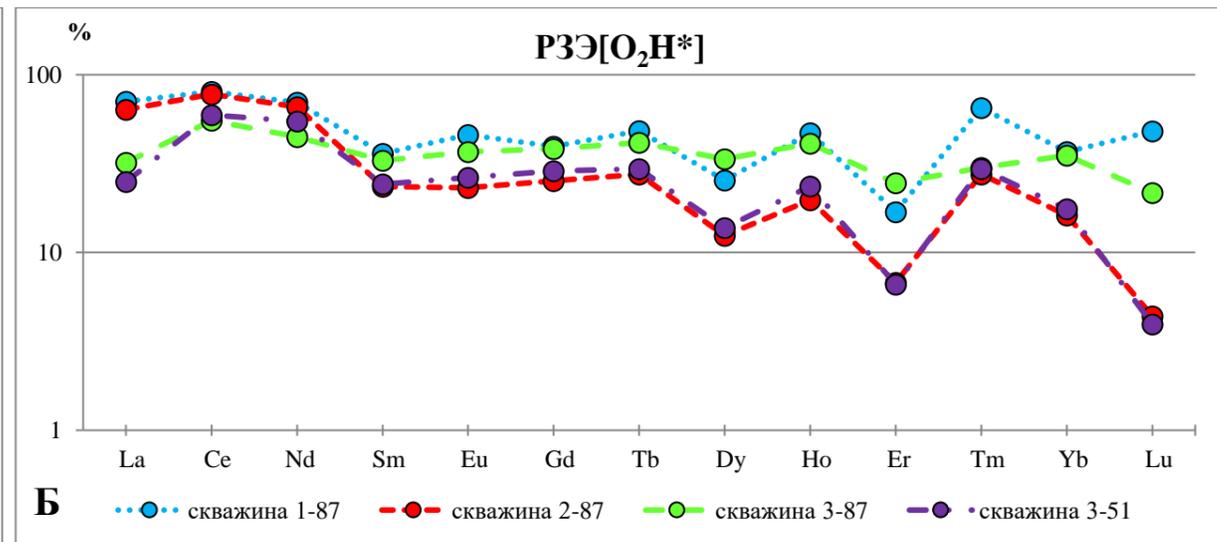
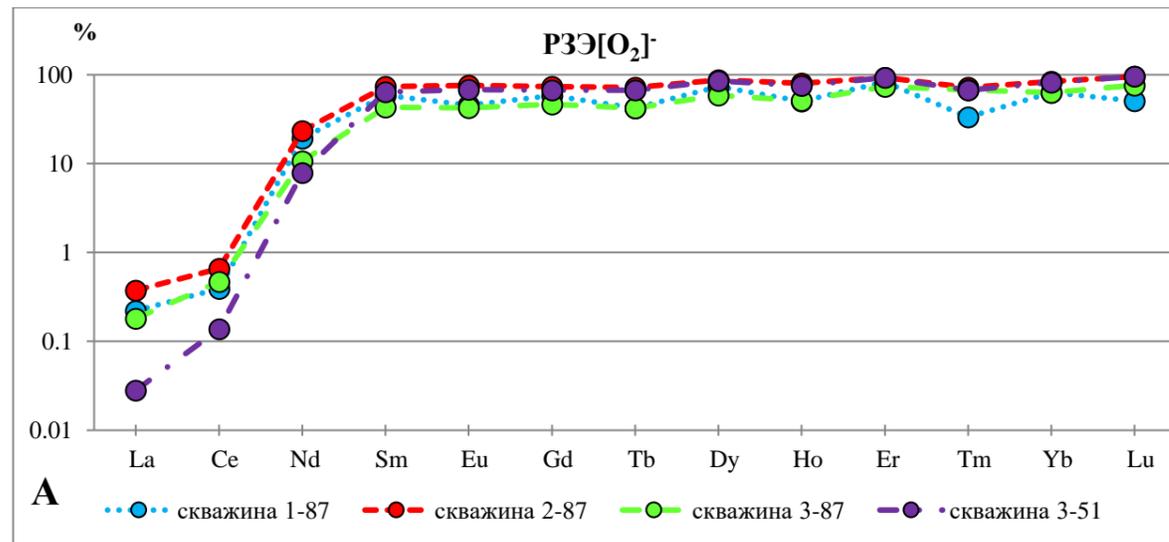


Рисунок 5.14. Преобладающие формы миграции РЗЭ в термальных водах месторождения Кульдур

стабильных изотопов одного элемента. Поэтому концентрация REE^{3+} во всех скважинах падает в ряду от La до Lu, при чем, для Lu характерно отсутствие формы REE^{3+} .

5.4. Изотопный состав

Актуальность исследования изотопных характеристик термальных и минеральных вод, обусловлена, прежде всего, тем, что вода является не менее ценным природным полезным ископаемым, чем месторождения углеводородов и неорганических полезных ископаемых. Для реконструкции изотопных характеристик водного флюида используются изотопно-геохимические исследования пород и минералов, которые взаимодействовали с флюидом.

Довольно часто понятие «метеогенный компонент» (оно же метеорные воды) подменяется понятием вод атмосферных осадков, что в корне является неверным. Метеорный компонент может быть отождествлен с водами атмосферных осадков только в том случае, когда идет речь о близ поверхностных горизонтах литосферы. На глубинах же, превышающих уровень проникновения атмосферных осадков/грунтовых вод, метеорным компонентом являются воды, прошедшие этап взаимодействия с водовмещающими породами [Дубинина, 2013].

На сегодняшний день использование стабильных изотопов ^2H и ^{18}O является одним из основных разделов гидрогеологических исследований, направленных на выяснение генезиса подземных вод, условий формирования, взаимосвязи с геохимическим и минералогическим составом водовмещающих пород и т.д.

Выражение изотопного состава кислорода и водорода в природных водах представляют относительно Международного стандарта среднеокеанической воды (SMOW), предложенного Г. Крейгом в 1961 г. и принятого за эталон. SMOW – это средняя проба воды, отобранной из океанов (Атлантического, Тихого и Индийского океанов) [Ферронский, 2009]. Было установлено, что средний изотопный состав воды океана остается постоянным на протяжении длительного геологического времени, начиная с докембрия. В связи с этим принято считать, что воды Мирового океана характеризуются эталонным изотопным составом водорода и кислорода (SMOW), т.е. $\delta^2\text{H} = 0,0158 \text{ ‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = 0,1933 \text{ ‰}$ [Крайнов, 2012].

Изотопы ^{18}O и ^2H . Изотопы воды рассматриваются как наиболее информативный показатель ее инфильтрационной, седиментационной или эндогенной природы (Рисунок 5.15). С целью определения генезиса термальных вод месторождения Кульдур в ходе полевых работ были отобраны пробы из термальных скважин, реки Кульдур, а также в 2019 году была отобрана проба атмосферных осадков (стабильные изотопы ^{18}O и ^2H).

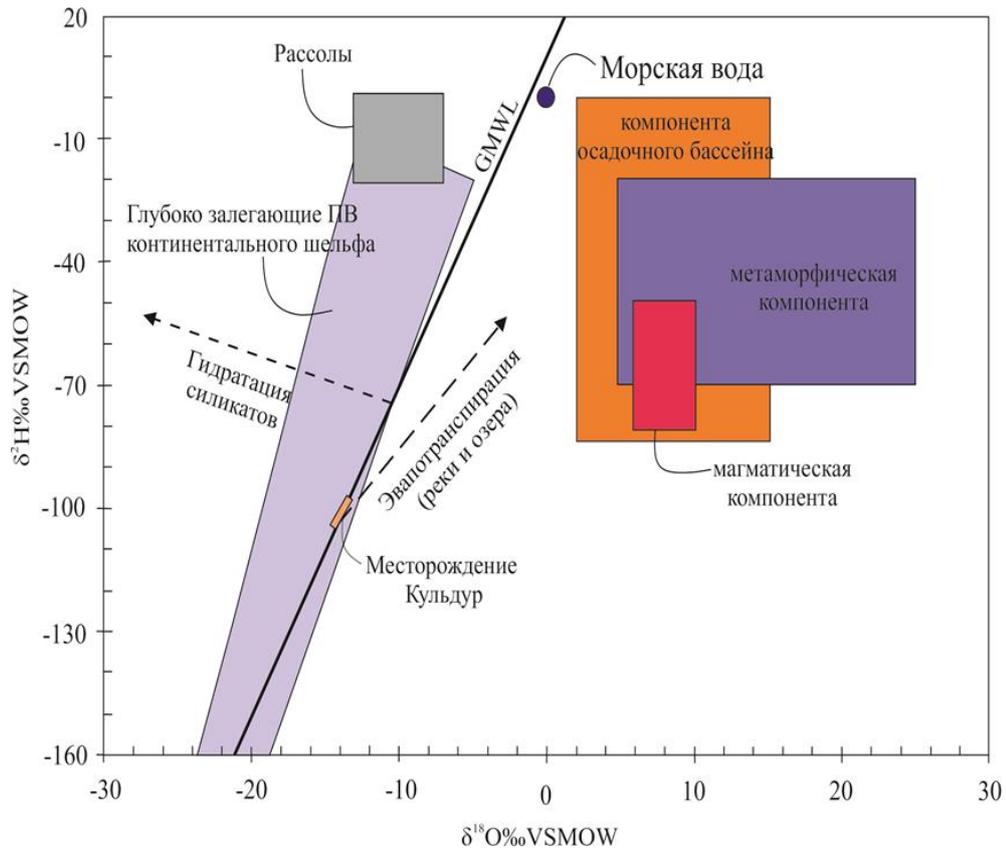


Рисунок 5.15. Диаграмма распределения изотопов $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$, с нанесенными классификационными полями по [Sheppard, 1986] и данными исследований изотопного состава вод месторождения Кульдур

Для данного исследования также были использованы данные с 5 станций международной наблюдательной сети «Global Network Isotopes in Precipitation» (GNIP, <https://nucleus.iaea.org/>) для получения локальной линии метеорных вод на территории юга Дальнего Востока (и сопредельных территорий, подверженных муссонам) (Рисунок 5.16).

Полученная локальная линия метеорных вод (LMWL) для Дальневосточного региона имеет следующее уравнение: $\delta^2\text{H}=7,9089 \delta^{18}\text{O}+10,686$, которое практически не отличается от уравнения глобальной линии метеорных вод (GMWL, $\delta^2\text{H}=8 \delta^{18}\text{O}+10$) Крейга (1961) [Craig, 1961].

Полученные за период исследования данные о содержании стабильных изотопов ^2H и ^{18}O на месторождении Кульдур представлены в таблице 5.7 и на рисунке 5.17 относительно глобальной линии метеорных вод (GMWL). Так для скважины 1-87 значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ находятся в диапазоне от -13,8 до -14,3‰ и от -103,1 до -104,4‰; значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ для скважины 2-87 от -13,9 до -14,5‰ и от -102,3 до -105,1‰; для скважин 3-87 значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ от -13,2 до -13,6 ‰ и от -100,6 до -101,1 ‰, для скважин 3-51 значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ от -14,4 до

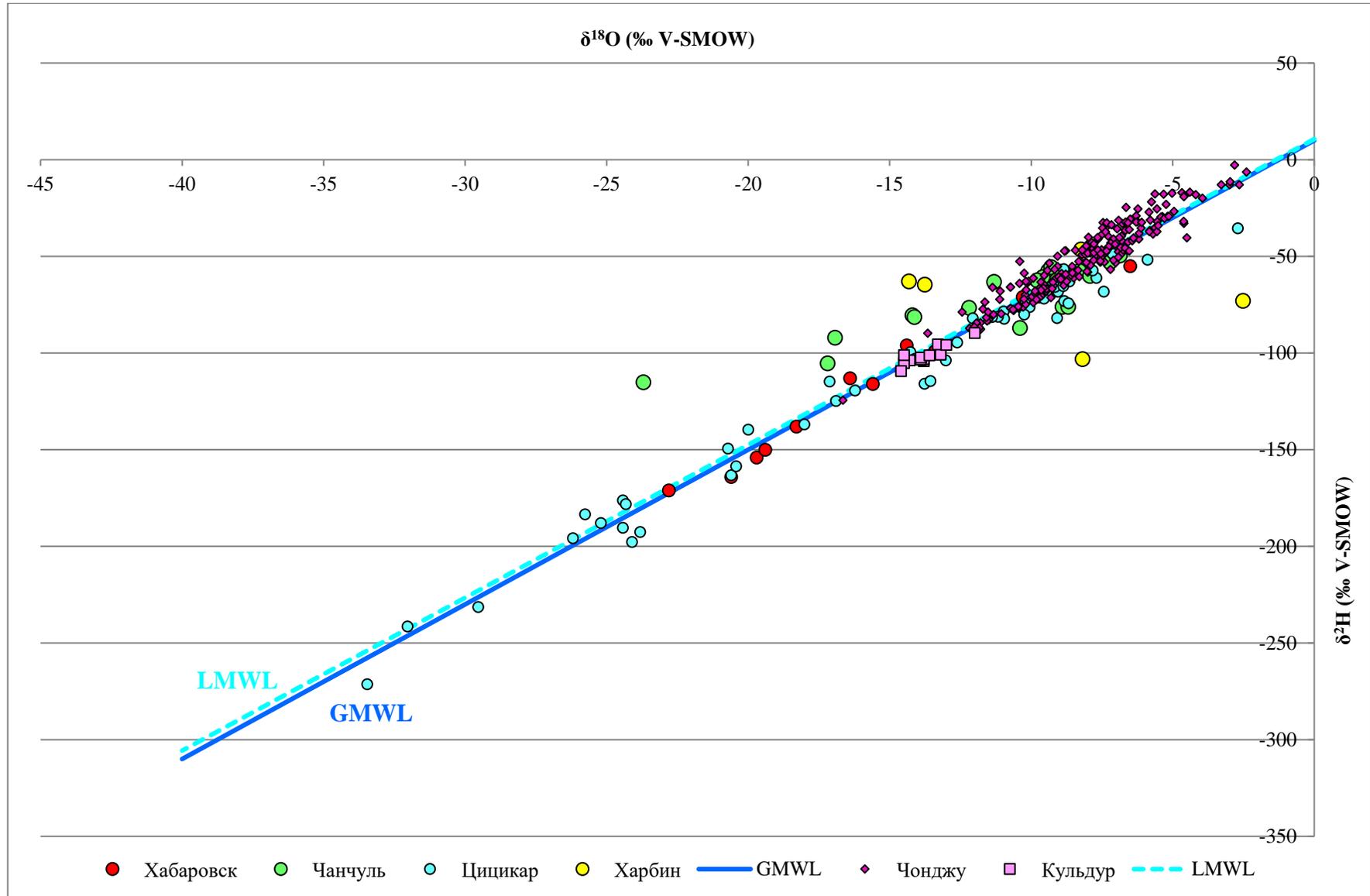


Рисунок 5.16. Бинарная диаграмма распределения по стабильным изотопам ^2H и ^{18}O для атмосферных осадков Дальневосточного региона

-14,6 ‰ и от -103,6 до -109,3 ‰, а для скважины 5-51 соответственно -14,5 ‰ и -101,0 ‰ (Таблица 5.4.1). Для реки значения варьируют в незначительном диапазоне от -13,0 до -13,3‰ и от -91,6 до -95,8‰; для атмосферных осадков значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ -12,0‰ и -89,5‰ соответственно [Харитонов и др., 2020].

Таблица 5.7

Содержание стабильных изотопов кислорода и водорода в термальных водах месторождения
Кульдур

Проба	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰SMOW)
1-87-15	-14,3	-103,7
1-87-18	-13,8	-104,1
1-87-19	-13,8	-103,1
1-87-20	-14,2	-104,4
2-87-15	-14,5	-105,1
2-87-18	-13,9	-103,3
2-87-19	-13,9	-102,3
2-87-20	-14,2	-103,8
3-87-15	-13,6	-101,1
3-87-18	-13,2	-100,6
3-87-20	-13,5	-100,8
3-51-15	-14,6	-109,3
3-51-20	-14,4	-103,6
5-51-15	-14,5	-101,0
K-river-15	-13,3	-95,5
K-river-18	-12,9	-91,6
K-river-19	-13,0	-95,7
K-river-20	-13,3	-95,8
осадки I_K	-12,0	-89,5

Сравнительный анализ полученных данных по изотопному составу атмосферных осадков и речных вод района исследования, показал, что точки термальных вод достаточно хорошо ложатся вдоль местной линии метеорных вод (Рисунок 5.17). Следовательно, можно сделать вывод, что термальные воды месторождения Кульдур по генезису можно отнести к метеорным водам.

Из рисунка 5.17 видно, что для всех исследуемых вод характерен значительный сдвиг изотопных соотношений от линии атмосферных осадков в сторону утяжеления по ^{18}O . Утяжеление изотопного состава кислорода может свидетельствовать о достаточно длительном времени взаимодействия термальных вод с алюмосиликатными минералами горных пород, для которых характерны высокие значения $\delta^{18}\text{O}$. Растворяя алюмосиликаты, воды обогащаются изотопами кислорода, что обеспечивает значительное отклонение фигуративных точек терм от местной линии метеорных вод.

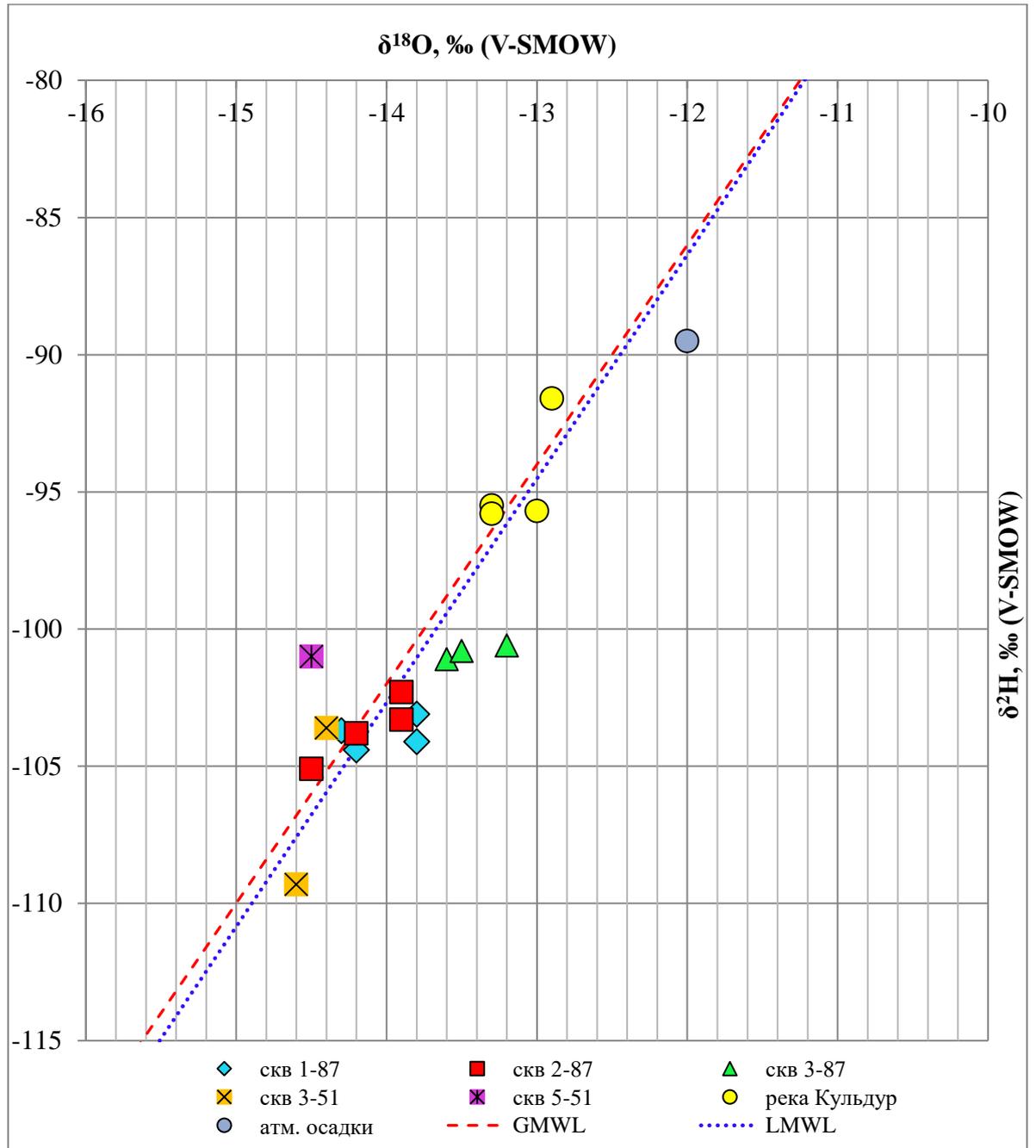


Рисунок 5.17. Бинарная диаграмма распределения стабильных изотопов $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для термальных вод месторождения Кульдур

Смещение в сторону отрицательных значений $\delta^2\text{H}$ относительно линии локальных метеорных вод отражает большую высоту зоны питания термальных вод [Belhai, 2016]. Так, абсолютные отметки выхода терм на поверхность составляют 369-389 м, следовательно, область питания должна находиться на более высоких отметках. Данное предположение было проверено с помощью онлайн-калькулятора изотопов атмосферных осадков [The online isotopes...] (Рисунок 5.18).

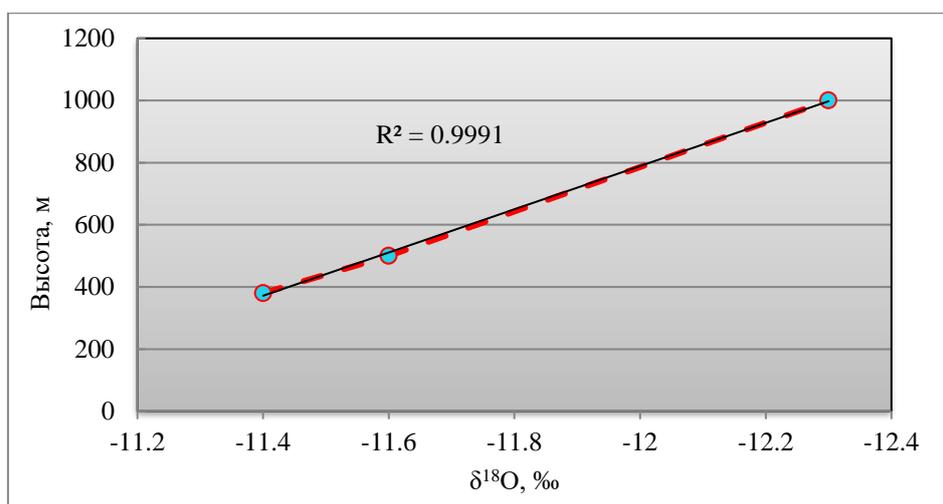


Рисунок 5.18. Оценка положения области питания термальных вод месторождения Кульдур по смоделированным данным соотношения высоты и изотопа $\delta^{18}\text{O}$

Исходя из полученной линии регрессии для локальной линии метеорных вод и натуральных данных об изотопном составе атмосферных осадков, можно оценить высоту местной области питания. По результатам оценки высоты можно предположить, что зона загрузки находится на высотных отметках 800-1000 м [Bowen et. al., 2005; Bowen et. al., 2010]. Ближайшая наивысшая точка располагается в 2-2,5 км юго-восточнее от месторождения – Партизанская Сопка (800 м). Наивысшая точка в данном районе находится ~10 км северо-западнее от месторождения на южных склонах хребта Малый Хинган с высотными отметками 1042 м. Расположение зон питания выше этих точек для данной области исследования маловероятны.

Исходя из особенностей движения воздушных масс и характера климата, можно говорить о преобладании летнего питания для подземных вод на данной территории. В первую половину лета количество атмосферных осадков умеренное, во вторую – избыточное. В период с июля по сентябрь выпадает до 90 % годового количества осадков. На развитие летнего муссона сказывается взаимодействие летней Азиатской депрессии и Тихоокеанского антициклона. В первой половине лета преобладают циклоны из Монголии и Забайкалья, а во второй – увеличивается количество южных и юго-западных циклонов (Рисунок 5.19; Таблица 5.8).

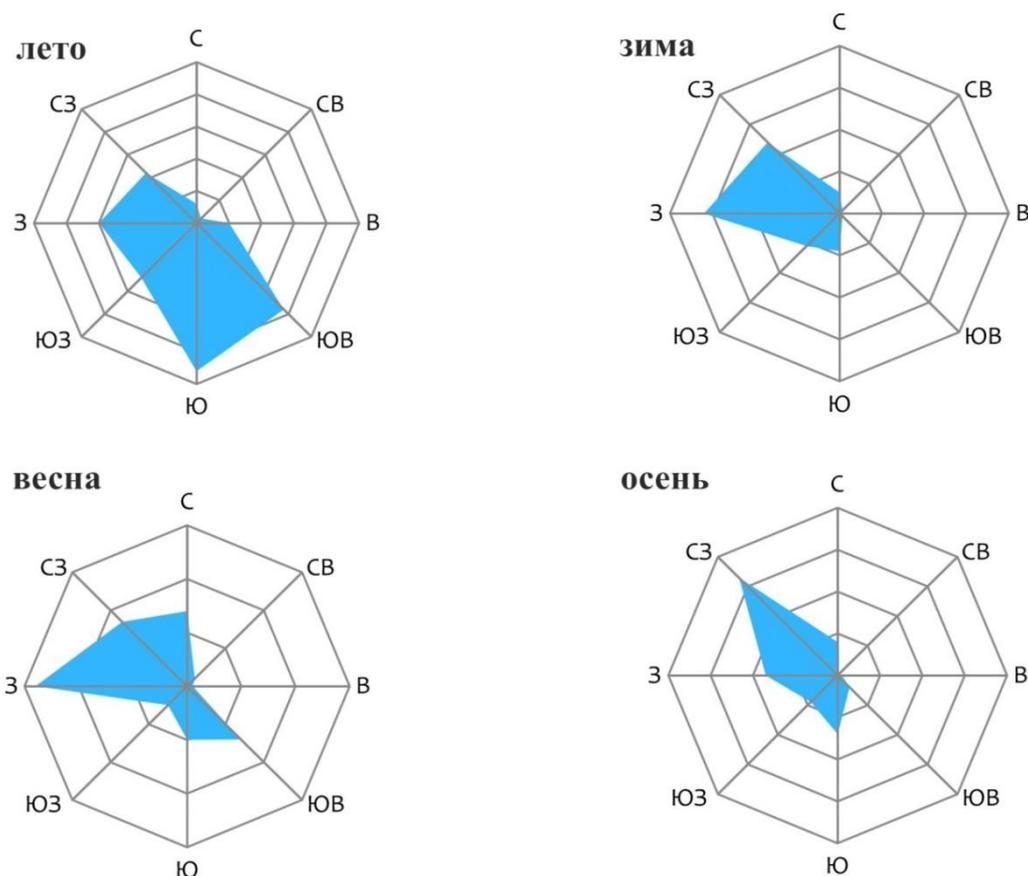


Рисунок 5.19. Розы ветров для на месторождении Кульдур по данным Gismeteo

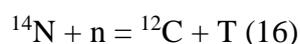
[\[https://www.gismeteo.ru/diary/141188/2021/6/\]](https://www.gismeteo.ru/diary/141188/2021/6/)

Таблица 5.8

Распределение (в %) количества дней (в период с июня по сентябрь) с атмосферными осадками по отношению к направлению ветра

Год	всего дней дождей	юв, %	ю, %	в, %	сз, %	с, %	з, %	ш, %	юз, %
2016	24	45,8	29,2	8,3	8,3	4,2	-	4,2	-
2017	19	31,6	36,8	-	5,3	-	10,5	10,5	5,3
2018	14	35,7	-	14,3	14,3	-	-	7,1	28,6
2019	17	11,8	23,5	17,6	11,8	5,9	17,6	5,9	5,9

Тритий Т. Тритий – это мягкий бета-излучающий изотоп с периодом полураспада 12,43 лет. Природный тритий образуется в верхних слоях атмосферы при взаимодействии вторичных нейтронов, например, с атомом азота по следующей реакции:



Далее тритий окисляется кислородом воздуха и образует молекулы воды $^1\text{H}^3\text{HO}$, которые содержат 99% всего трития. Фоновые концентрации трития в атмосферных осадках до середины прошлого столетия составляли от 1 до 10 ТЕ. Начатые на рубеже 50-60-х гг.

прошлого столетия ядерные испытания, а также деятельность АЭС и предприятий по переработке ядерного топлива явились мощным источником поступления трития в атмосферу и гидросферу. Так концентрация трития в атмосферных осадках северного полушария достигала 10000 ТЕ (Оттава, Канада) после ядерных испытаний. В течение 15 лет после прекращения ядерных испытаний в атмосфере весь бомбовый тритий был вынесен атмосферными осадками в виде дождя и снега. Современные фоновые концентрации трития в атмосферных осадках находятся в диапазоне от 5 до 100 ТЕ.

Поскольку мы имеем недостаток данных по содержанию трития в осадках на Дальнем Востоке, то была использована открытая база данных GNIP [http://www-paweb.iaea.org/narc/ih/IHS_resources_gnip.html]. По данным ряда станций можно проследить, как менялись концентрации трития во времени (Рисунок 5.20).

Из представленного рисунка видно, что содержание Т за 10 летний период сократилось в 4 раза (по данным со станции Хабаровск) и в 2 раза по данным со станций Камчатки и Сахалина. Можно лишь предположить, что на сегодняшний день концентрации трития на Дальнем Востоке не будут превышать значений 35–40 ТЕ.

Для подтверждения этого предположения были использованы данные, собранные коллективом авторов по речным водам юга Дальнего востока [Харитонов, 2012]. Содержание трития в поверхностных водах региона колеблется от 4,7 до 29,3 ТЕ [Харитонов, 2015], при среднем значении 13 ТЕ.

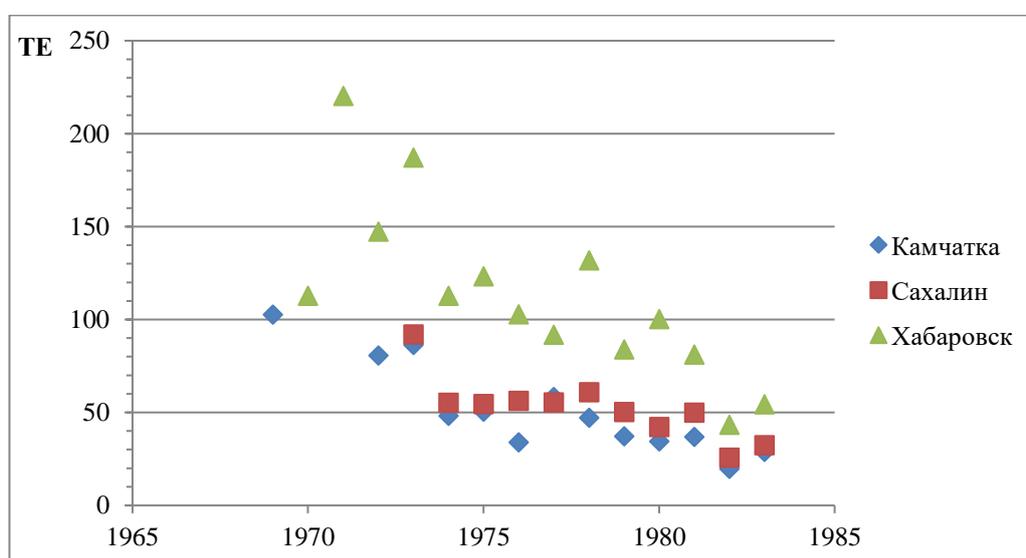


Рисунок 5.20. Содержание трития в атмосферных осадках по 3-м станциям GNIP

В 2015 году на месторождении Кульдур были измерены концентрации трития в главной водной артерии поселка – реке Кульдур. Содержание трития в водах р. Кульдур составило 18,5 ТЕ. Приведенные данные соответствуют характерным значениям для Дальневосточного региона.

Тритиевый метод датирования применяется в гидрогеологии при изучении и датировании молодых природных вод, связанных непосредственно с атмосферным питанием, либо для обнаружения связи древних вод с атмосферой. Диапазон датирования тритиевым методом составляет не более 100 лет (на практике не более 60–70 лет).

Для оценки возможного взаимодействия термальных вод месторождения Кульдур с атмосферой или подземными водами зоны экзогенной трещиноватости в 2015 году были отобраны 5 проб из 5 скважин. В центральной зоне (скважины 1-87 и 2-87) содержание трития составило 0,4–0,5 ТЕ, для скважины 3-87 – 0,7 ТЕ, для скважины 3-51 0,2 ТЕ, а для скважины 5-51 0,5 ТЕ соответственно. Результаты исследования показали, что значения Т в термальных водах месторождения во всех скважинах близки, они очень низкие и составляют 0,3–0,7 ТЕ (при точности $\pm 0,2$ ТЕ). Такое низкое содержание изотопа свидетельствует о том, что термальные воды имеют период водообмена более 100 лет, а также подтверждает отсутствие значительного разбавления глубинных термальных вод приповерхностными более холодными.

Углерод ^{13}C . Исследуемые воды относятся к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типу азотных терм. Поэтому было бы достаточно интересно, на наш взгляд, определить генезис углерода основного аниона терм – гидрокарбонат-иона.

Известно, что у углерода имеется два стабильных изотопа – ^{12}C и ^{13}C . В разных геологических резервуарах соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ имеет свой диапазон: например, если в качестве источника углерода выступает атмосфера, то $\delta^{13}\text{C}$ составляет от -5 до 11‰. Поэтому используя соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ достаточно просто узнать источник поступления углерода в систему.

Результаты анализов $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ представлены в таблице 5.9, из которой видно, что изотопный состав углерода в азотных термах облегчен. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в термальных водах 4-х скважин практически идентично и варьирует от -21,74‰ до -24,33‰.

Таблица 5.9.

Изотопный состав углерода, растворенных HCO_3^- в термальных и речных водах месторождения Кульдур

№ пробы	Номер	Углерод	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (per mil) vs VPDB	$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (per mil) vs VPDB
1	1-87-20	^{13}C	-24,33	-19,72
2	2-87-20	^{13}C	-23,11	-18,46
3	3-87-20	^{13}C	-21,74	-18,21
4	3-51-20	^{13}C	-24,30	-19,68
5	река	^{13}C	-32,35	-22,31

В речных водах изотопный состав водорастворенного углерода наиболее легкий и составляет -32,35 ‰. По данным Галимова Э. М. [Галимов, 1968] $\delta^{13}\text{C}$ биогенной (почвенной) углекислоты находится в диапазоне от -18 до -28 ‰. Результаты определения $\delta^{13}\text{C}$ в термальных водах прекрасно ложатся в данный диапазон и можно с уверенностью говорить о значительном участии биохимических процессов в формировании HCO_3^- .

5.5. Газовый состав

Общий газовый состав. Проведенные нами исследования химического состава газовой фазы термальных вод месторождения показали, что основной компонент спонтанных газов – азот (до 98 об.%), примеси других газов (CH_4 , CO_2 , O_2), как правило, незначительны (Таблица 5.10). Присутствие кислорода в водах можно объяснить не ошибкой при отборе проб, а захватом газа из трещин при движении воды в гидротермальной системе. Установлено наличие в термальных водах инертных газов (Ar, Kr, Xe, He и Ne) в значительной концентрации ($\geq 1,9$ об.%). В целом полученные нами значения близки опубликованным данным, что свидетельствует о постоянстве газовой фазы в течение, как минимум, 60-го периода (Таблица 5.10).

Значение аргон — азотного отношения $(\text{Ar}/\text{N}_2) \cdot 100$ свободной фазе в исследованных водах составляет 1,71 – 1,86 (Таблица 5.10), т.е. превышает воздушное отношение (1,18). Однако в термальных водах спонтанные газы выделяются в ином отношении, которое колеблется от 0,3 до 2,1. Для большинства терм аргон-азотное отношение превышает 1,3 [Барабанов, Дислер, 1968]. При сопоставлении данных о газе в подобных водах кристаллических массивов различных месторождений выявляется типичная закономерность: по мере возрастания температуры вод, происходит увеличение отношения $(\text{Ar} \cdot 100) / (\text{N}_2 \cdot 1,18)$ [Барабанов, Дислер, 1968]. Это происходит вследствие разной растворимости аргона и азота при увеличении температуры. Наибольшее значение (2,62) характерно для более высокотемпературных вод Ходжи-Оби-Гарм, а наименьшее 1,19 – для месторождения Чистоводное (Таблица 5.10). Для месторождения Кульдур данное соотношение составляет 1,45–1,58.

Стоит отметить, что при обследовании скважин на месторождении Кульдур улавливается запах сероводорода H_2S . К сожалению, не было технических возможностей в определении концентрации сероводорода. По данным Всеволожского В.А. [Всеволожский, 2007] характерный запах сероводорода (запах «тухлых яиц») улавливается нашими органами чувств уже при концентрации сероводорода менее 1 мг/дм³.

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

Номер пробы	Место расположения	Место отбора проб	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	He	Ar	N ₂ /Ar	Ar/N ₂ *100	Ar*100/ N ₂ *1,18	δ ¹⁵ N	Вид газа
			об.%								%		
ch-19	Сихотэ-Алинь	м-е Чистоводное, скважина	0,08	90,61	0	7,76	0,03	1,27	71,2	1,4	1,19	0,2	своб.
Kul-59*	Забайкальско-Охотская складчатая область, отроги Малого Хингана	м-е Кульдур, источник	-	97,66	0,3	-	0,15	1,89	51,67	1,94	2,28		раств.
Kul-60**			-	97,59	0,5	-	0,18	1,73	56,4	1,77	1,5	-	своб.
Kul-19			0,01	97,42	0,34	0,09	0,17	1,81	53,8	1,86	1,58	0,1	своб.
Kul-20			0,1	97,52	0,4	0,01	0,16	1,66	58,6	1,71	1,45	0,9	своб.
T10-18	Памиро-Алайская горная система	Ходжа-Обигарм. Скважина №1, горизонтальная	17,5	77,85	1,58	0,01	0,36	2,41	32,3	3,1	2,62	1	своб.
K32-19	хр. Терский Алатао	Аксу (Теплоключенка) скважина	0,117	96,78	0,092	0,02	0,4	1,63	59,4	1,68	1,43	0	своб.
K39-19		Джилы Су скважина	0,09	96,12	0,74		0,94	1,68	57,2	1,75	1,48	0,5	своб.

*по данным Фондовых материалов

**по данным из книги «Азотные термы СССР» [Барабанов, Дислер, 1968]

Благородные газы. Изотопный состав гелия – это исключительно чувствительный индикатор поступления мантийного вещества в верхние горизонты литосферы [Morikawa N., 2008]. Мантийный гелий имеет соотношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, что на несколько порядков выше, чем в верхней части земной коры ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$) при радиоактивном распаде U и Th. В атмосфере же в связи с постоянным поступлением гелия из недр нашей планеты, спалогенных реакций и непрерывными потерями гелия в космос установилось значение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ [Мамырин, Толстихин, 1981].

В данной работе были исследованы изотопные соотношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$, ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ в растворенных газах и концентрации гелия с целью определения геодинамической обстановки, генезиса гелия, а также подтвердить происхождение основного компонента газовой фазы.

Полученные значения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{изм}}$ низкие, варьируют от $4,12 \cdot 10^{-7}$ для вод центрального участка до $2,86 \cdot 10^{-7}$ в водах промежуточной зоны, они несколько повышены относительно типично корового отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, равного $2 \cdot 10^{-8}$. Соотношения ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ также сильно различаются в водах разных участков: в водах центральной зоны значения ниже, чем в водах промежуточной зоны (Таблица 5.11).

Прежде чем перейти к каким-либо выводам относительно геодинамической обстановки на месторождении Кульдур и генезиса газовой фазы, необходимо учесть несколько условий. Во-первых, необходимо ввести поправку на контаминацию воздухом ($R_{\text{испр}}$) в результаты измерений соотношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{изм}}$ ($R_{\text{изм}}$). Для оценки наличия в пробе атмосферной компоненты использована методика, основанная на сравнении значений ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{изм}}$ и ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}_{\text{изм}}$ с аналогичными параметрами атмосферы – ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}_{\text{атм}} \approx 0,3$ и ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{атм}}$ [Поляк, 2000]:

$$R_{\text{испр}} = \frac{[R_{\text{изм}}({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{изм}} - R_{\text{атм}}({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{атм}}]}{[{}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}_{\text{изм}} - {}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}_{\text{атм}}]} \quad (17)$$

Данная методика легко и наглядно реализуется в графическом виде (Рисунок 5.21). Из диаграммы видно, что пробы из скважин 2-87 и 3-87 попадают в зону смешения корового, мантийного и атмосферного гелия. Применив поправку, оказалось, что пробы из скважин слабо заражены атмосферным гелием.

Расчет соотношения атмогенного, корового и мантийного гелия был выполнен (Таблица 5.11) по методике Сано и Вакита [Sano, 1985]:

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He}) = ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_a \cdot A + ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_m \cdot M + ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_c \cdot C, \quad (18)$$

$$1/({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}) = A/({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a + M/({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_m + C/({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_c, \quad (19)$$

$$A + M + C = 1, \quad (20)$$

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

Проба	Расположение	^3He	^4He	^{20}Ne	^{36}Ar	^{84}Kr	^{132}Xe	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{изм.}}$	$^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{исп.}}$	Происхождение гелия		
											атмосфера	кора	мантия
											см ³ STP/гH ₂ O		
RUSW-2	Центральная область, скважина 2-87	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	4,24	4,12	3,37	7,4	89,8	2,6
RUSW-3	Промежуточная область, скважина 3-87	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	11,78	2,86	2,57	2,6	95,2	2,1

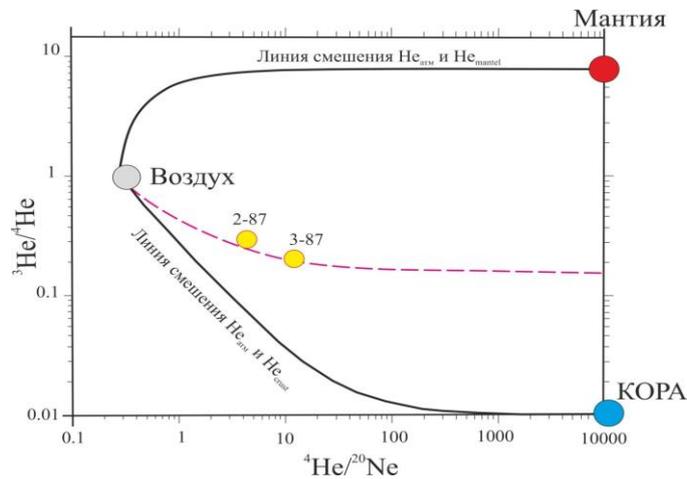


Рисунок 5.21. Диаграмма, характеризующая природу изотопов гелия на месторождении Кульдур

где A , M , C – это атмосферная, мантийная и коровая компонента (в %) гелия He ; $(^3\text{He}/^4\text{He})_a = 1,4 \cdot 10^{-6}$; $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_a = 0,318$; $(^3\text{He}/^4\text{He})_m = 1,1 \cdot 10^{-5}$; $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_m = 1000$; $(^3\text{He}/^4\text{He})_c = 1,5 \cdot 10^{-8}$; $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_c = 1000$ [Sano, 1985].

Результаты расчетов показывают, что количество корового гелия в водах месторождения Кульдур несколько варьирует: в водах центральной зоны: $\text{He}_{\text{кор}}$ составляет $\sim 90\%$, в то время как в промежуточной зоне – 95% . Количество мантийного гелия ($\text{He}_{\text{ман}}$) приблизительно одинаково в обеих зонах и составляет $2,1\text{--}2,6\%$, а атмосферного гелия ($\text{He}_{\text{атм}}$) больше в центральной зоне ($\sim 7,4\%$) и меньше в промежуточной ($2,6\%$).

Во-вторых, необходимо выяснить насколько соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в пункте опробования устойчиво во времени [Поляк, 2000]. Для проверки данного факта были взяты результаты опробования в 1976, 1984 и 2018 гг. (Рисунок 5.22).

По результатам измерений в 1976 г. соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{изм}}$ для источника составило $2,2 \cdot 10^{-7}$, а в 1984 г. – $8,9 \cdot 10^{-8}$. Неоднократное опробование показало устойчивость изотопно-гелиевого соотношения, то есть отсутствие резких пульсаций. Имеющиеся данные о $^3\text{He}/^4\text{He}$ подтверждают правомерность результатов, полученных в разное время.

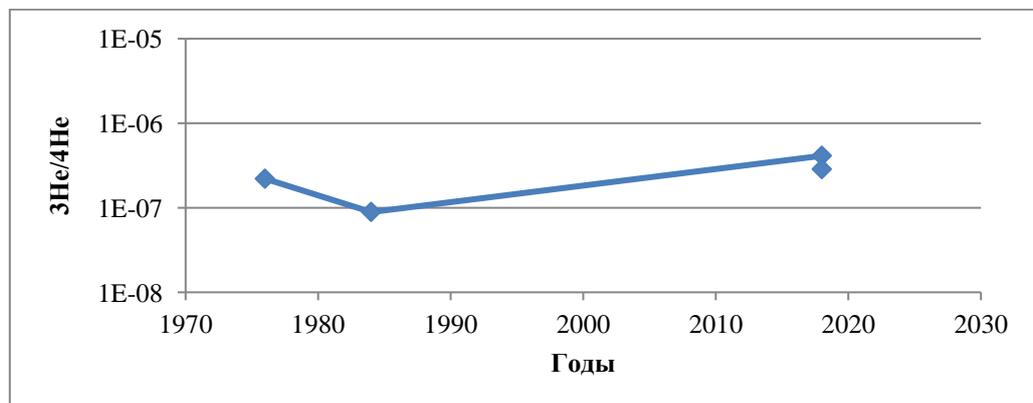


Рисунок 5.22. Колебание отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в термальных водах во времени

Концентрация гелия колеблется по данным за 1976, 1984 и 2018 гг. незначительно: от 1800 до 2100 ppm. Дисперсия фигуративных точек по вертикали на рисунке 5.23 отражает процесс смешения мантийного и корового гелия. Относительно их расположения по горизонтали, возможны следующие варианты [Поляк, 2002]. Более реальная причина горизонтальной дисперсии – это изменение концентрации главных химически активных компонентов, генерирующихся или расходующихся в верхней части литосферы. При поступлении компонента в систему абсолютное содержание гелия не меняется, поэтому точка будет сдвигаться левее линии смешения, если же происходит потребление, то правее. Исследуемые точки опробования лежат на линии смешения, поэтому однозначно дать ответ на данный момент о природе источника основного компонента газовой фазы – азота пока невозможно.

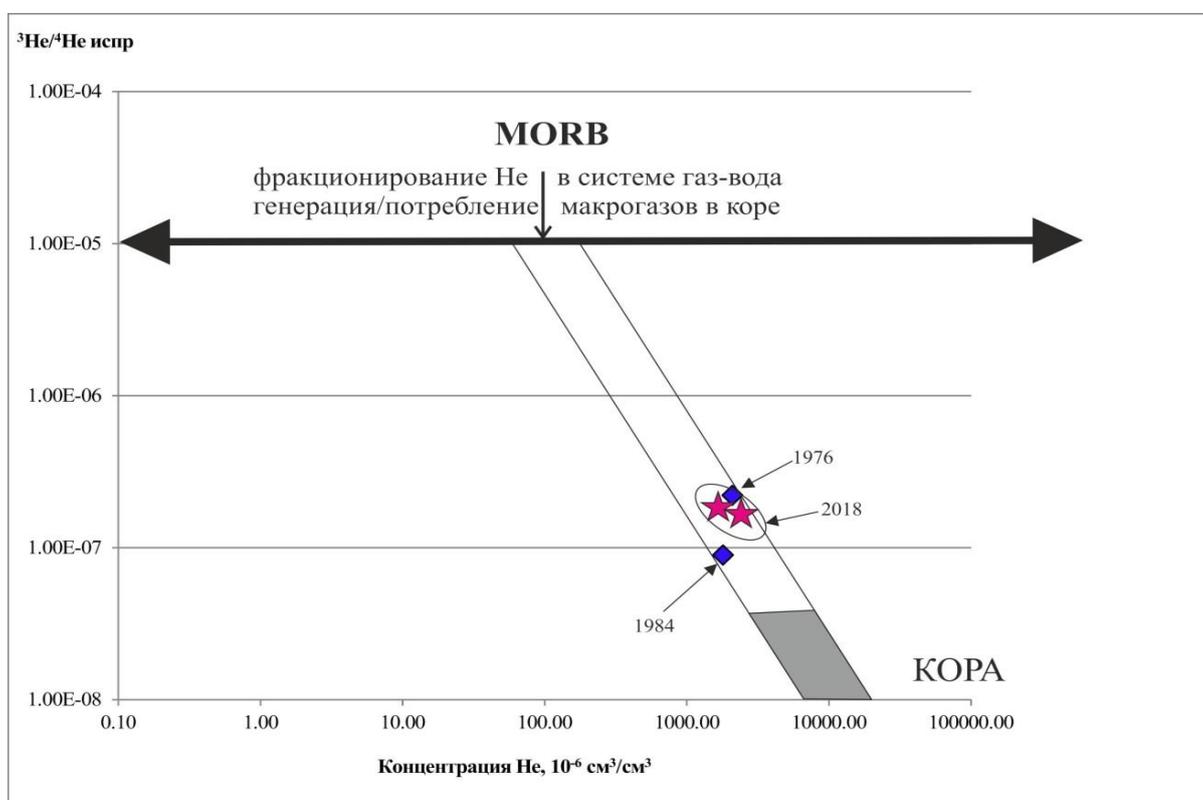


Рисунок 5.23. Связь изотопного состава и концентрации гелия в газовой фазе термальных вод месторождения Кульдур

Генезис N_2 . На сегодняшний день многие исследователи занимаются проблемой генезиса газовой фазы термальных и минеральных вод. Особое внимание уделяется углекислому газу CO_2 . Однако, на наш взгляд, не менее интересным и не достаточно изученным является проблема генезиса азота N_2 в азотных термах. Во многих монографиях и научных работах признается единый источник азота для азотных кремнистых терм – атмосфера. Так, согласно общепринятому соотношению N_2/Ar , которое для воздуха (air) составляет 84, а для грунтовых вод (asw) – 38-40 (для более глубоких горизонтов 40-50 по данным [Heaton, 1981], в Кульдуре

данное соотношение находится в диапазоне от 53,8 до 58,6. Исходя из полученного результата, легко прийти к выводу, что генезис спонтанного газа на месторождении Кульдур имеет атмосферное происхождение. Для подтверждения данного факта была построена классификационная диаграмма $N_2/100-10He-Ar$ [Giggenbach, 1986; Giggenbach, Matsuo, 1991; Giggenbach, Clover, 1992] (Рисунок 5.24). Гелий (He), аргон (Ar) и азот (N_2) полезны в качестве трассеров при обсуждении происхождения газов. По представлениям Гиггенбаха [Giggenbach, 86] предполагается наличие 4-х основных источников газовой компоненты: метеорная (воздух или вода, насыщенная воздухом – грунтовые воды), андезитовая, базальтовая компонента и кора.

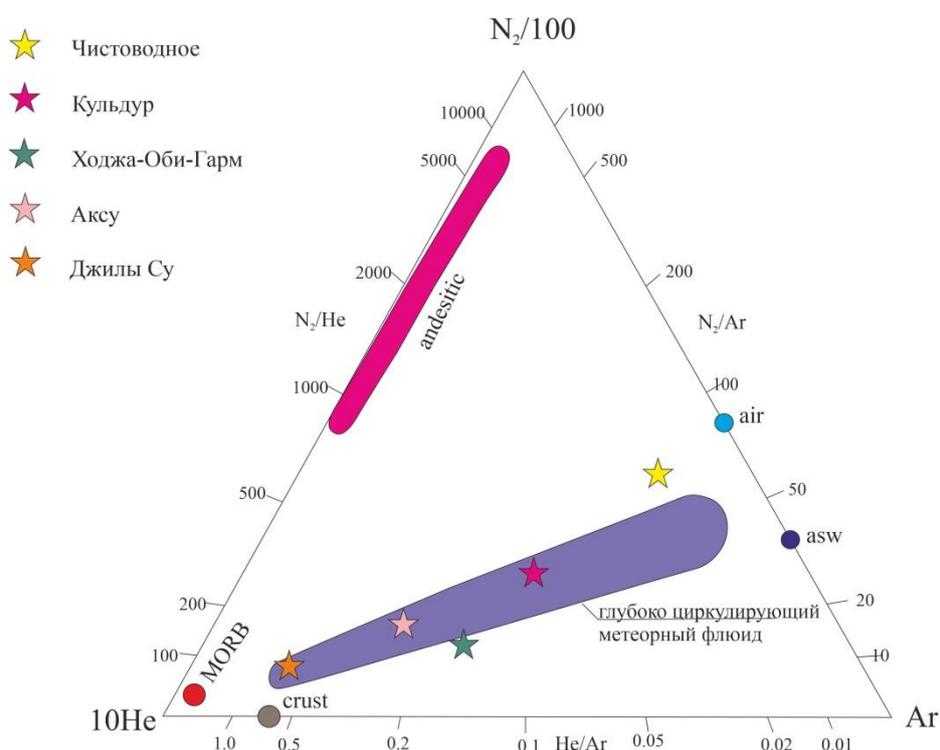


Рисунок 5.24. Классификационная диаграмма $N_2/100-10He-Ar$ [Giggenbach, 1986; Norman, 1994]. air – воздух, asw – насыщенная воздухом грунтовая вода, MORB – базальтовая мантия, crust – кора, andesitic – субдуцированный и термогенный андезит.

Очевидно, что соотношение $N_2-Ar-He$ в газовой фазе исследуемых терм должны указывать на атмосферный генезис и располагаться вблизи линии N_2-Ar между точками air и asw. На представленной диаграмме наглядно отображено, что месторождение Кульдур и месторождения-аналоги азотных кремнистых терм из разных регионов находятся в области глубокой циркуляции метеорной компоненты газовой фазы. Таким образом, получается, что пробы спонтанного газа месторождений азотных терм указывают на присутствие в пробах как атмосферной, так и коровой компоненты.

Изотопный состав азота газовой фазы термальных вод в отечественной литературе изучен и освещен значительно меньше по сравнению со многими другими элементами.

Современный изотопный состав азота достаточно разнообразен в разных «резервуарах». Например, мантия, снабжающая базальты COX (MORB), истощена по азоту ($\delta^{15}\text{N} = -5\text{‰}$ по [Marty, Humbert, 1997] или -12‰ по данным [Mohapatra, Murty, 2004]) по сравнению с атмосферой Земли ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$) [Ozima, Podosek, 2002]. Осадочный материал имеет изотопный состав азота ($\delta^{15}\text{N}$ от $+6$ до $+7\text{‰}$), отличный от атмосферы и верхней мантии в результате кинетического изотопного эффекта, обогатившего нитрат ^{15}N [Peters et al., 1978; Sadofsky, Veibout, 2004]. Этот изотопный контраст между мантийным, коровым и атмосферным резервуарами дает потенциал ^{15}N в качестве индикатора циркуляции вещества.

В 2019 и 2020 гг. были отобраны пробы на изотоп ^{15}N для определения генезиса азота. Полученные значения $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$ в 2019 г. составляют $0,1\text{‰}$, что близко к атмосферному значению $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} = 0\text{‰}$), и однозначно указывают на атмосферный генезис азота. Однако анализ $\delta^{15}\text{N}_{(\text{газ})}$ в 2020 г. показал несколько другой результат – $0,9\text{‰}$, что уже указывает на присутствие коровой компоненты азота. По полученным данным сложно дать однозначный ответ на источник азота в термальных водах месторождения Кульдур.

Компоненты азота из воздуха (f_a), мантии (f_m) и субдуцированных отложений (f_s) также могут быть оценены на основе значений $\delta^{15}\text{N}$ и соотношений N_2/He [Sano et al., 1998, 2001; Fisher et al., 2002] в соответствии со следующими уравнениями:

$$(\delta^{15}\text{N})_{\text{means}} = f_a \cdot (\delta^{15}\text{N})_a + f_m \cdot (\delta^{15}\text{N})_m + f_s \cdot (\delta^{15}\text{N})_s \quad (21)$$

$$1/(\text{N}_2/\text{He})_{\text{means}} = f_a \cdot 1/(\text{N}_2/\text{He})_a + f_m \cdot 1/(\text{N}_2/\text{He})_m + f_s \cdot 1/(\text{N}_2/\text{He})_s \quad (22)$$

$$1 = f_a + f_s + f_m, \quad (23)$$

где $(\delta^{15}\text{N})_m = -5\text{‰}$ по сравнению с воздухом; $(\delta^{15}\text{N})_s = +7\text{‰}$ по сравнению с воздухом; $(\delta^{15}\text{N})_a = 0\text{‰}$ по сравнению с воздухом; $(\text{N}_2/\text{He})_m = 150 \pm 30$; $(\text{N}_2/\text{He})_s = 1,05 \times 10^4$; $(\text{N}_2/\text{He})_a = 1,49 \times 10^5$ [Marty, Zimmermann, 1999; Elkins et al., 2006].

В результате расчетов удалось установить процентные соотношения между компонентами азота. Так, на месторождении Кульдур следующее соотношение: воздушная компонента превалирует (54%), далее следует коровая компонента (40%) и незначительную часть составляет мантийная компонента (не более 6 %). В то же время, например, для месторождения Чистоводное соотношение воздушной, коровой и мантийной компонент характеризуется соотношением – 89:6:5 (%). Полученные данные подтверждают предположение о присутствии в газовой фазе термальных вод месторождения Кульдур не только азота атмосферного происхождения, но и присутствие азота корового генезиса.

Генезис CO_2 . Углекислый газ в термальных водах месторождения Кульдур имеет подчиненное значение. Среднее содержание CO_2 достигает не более 0,01-0,1 (%) в спонтанном газе источника. Высокая щелочность термальных вод ($\text{pH} > 9$) объясняет незначительное содержание свободного CO_2 в спонтанном газе и отсутствие в растворенной форме.

В отечественной литературе [Барабанов, Дислер, 1968] присутствие таких газов, как CO_2 в азотных кремнистых термах объяснялось наличием различных глубинных процессов. Для подтверждения или опровержения данного факта в 2019 и 2020 гг. были отобраны пробы на изотоп $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$.

Для исследования природы CO_2 в подземных водах активно используют изотопный анализ углерода ($\delta^{13}\text{C}$). Исследователями выделяется несколько источников углекислого газа (Рисунок 5.25): 1) поступление CO_2 из мантии по глубинным разломам ($-8\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < -3\text{‰}$); 2) образование CO_2 в процессе разложения карбонатных пород под действием температуры ($0 < \delta^{13}\text{C} < 2\text{‰}$); 3) выделение CO_2 при разложении органического вещества ($-26\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < -12\text{‰}$). Величина $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного CO_2 лежит в пределах от -11 до -5‰ [Галимов, 1968].

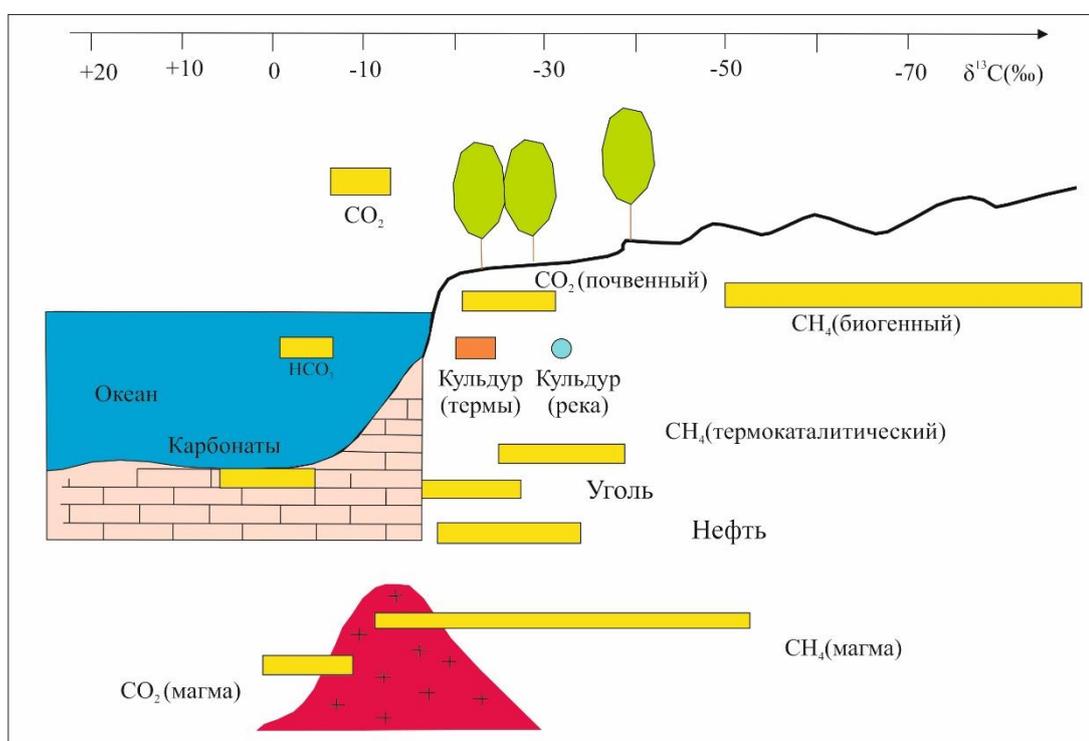


Рисунок 5.25 Распределение стабильных изотопов углерода в природных резервуарах (по Э.М. Галимову) и на месторождении Кульдур

Полученные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ составляют $-19,6 \div -25,6\text{‰}$. Результаты исследования показали, что CO_2 термальных вод месторождения Кульдур характеризуются относительно «легким» $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ по сравнению с содержащими углерод минералами гранитов и гранодиоритов. По данным Галимова Э.М. [Галимов, 1968] углерод в изверженных породах находится в рассеянном состоянии, в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах. Средний изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ в гранитах [Галимов, 1968] составляет от -2 до -2.6‰. Получается, что углекислый газ по данным $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ имеет биохимическое происхождение, как и $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$, что наводит на мысль о едином источнике их формирования.

5.6. Бальнеология

Дальний Восток обладает колоссальным потенциалом курортных ресурсов – около 300 минеральных источников, большие запасы сульфидной иловой грязи и торфа. Особое место среди минеральных вод занимают азотно-кремнистые термальные воды. По данным Барабанова и Дислера [Барабанов, Дислер, 1968] на Дальнем Востоке можно выделить несколько областей распространения азотных слабоминерализованных терм: Буреинско-Охотская (19 источников), Саяно-Байкальская (44 источника) и Камчатская (28 источников).

Кульдурский термальные воды, на базе которых функционируют три санатория («Горняк», «Кульдур» и «Санус»), по праву считаются «жемчужиной» Еврейской Автономной Области (ЕАО). Русским переселенцам Кульдурский источник стал известен с 1850 года. До этого им пользовались тунгусы, называя «Хуль-Джи-Ури», что в переводе означает – «горячий», «гретый» [Кулаков, 2010]. Существует легенда, что открыл этот источник охотник тунгус, который в этом месте обнаружил много зверей, лечившихся термальной водой. Охотник был поражен, представшей перед его глазами картиной, высокой температурой воды источника, запахом сероводорода, поэтому данное место в его представлении было «необычным» и «исключительным». Первые письменные упоминания о Кульдурских источниках относятся к концу XIX столетия во время геологических исследований для строительства Сибирской железной дороги. В 1897 году появилось первое печатное сообщение о Кульдурских горячих минеральных источниках в журнале «Природа и охота». С 1915 года термальные источники активно используются для бальнеологии [Кулаков, 2010], хотя лечение минеральной водой было чисто эмпирическим. В бальнеологической литературе начала XX столетия азотные термы считались «индифферентными», так как невысокая общая минерализация терм не давала оснований предположить наличие какого-либо специфического воздействия этих терм на организм человека. Однако последующее изучение азотных терм выявило в них набор специфических компонентов, которые оказывают непосредственное благоприятное воздействие при лечении. Первые медицинские показания наметил врач Аксель Густавович Бук, работавший с 1915 по 1917 годы в Хабаровске ординатором психиатрического отделения военного госпиталя. В 1923 году Кульдур, одним из первых на Дальнем Востоке, официально был признан курортом, поэтому по праву считается старейшим курортом данного региона.

Согласно классификации минеральных вод Иванова и Невраева [Иванов, 1964] Кульдурские термы относятся к группе кремнистых терм, где основным компонентом газового состава является азот (более 90%). Данный тип вод формируется при выщелачивании силикатных кислых изверженных пород (гранитов и гранодиоритов). Азотные кремнистые термы, в число которых входит и месторождение Кульдур, являются представительной

группой, характеризующиеся следующими особенностями: низкой минерализацией (не более 0,5 г/л), резко щелочной средой (рН >8,5), высокими температурами (Т°С от 30 до 100°С), высокими концентрациями микрокомпонентов, например фтора, кремния, алюминия, марганца и так далее.

Согласно Приложению А ГОСТ Р 54316-2011 бальнеологическая норма содержания биологически активного компонента, а именно кремния, должна быть не менее 50 мг/дм³ (в пересчете на метакремниевую кислоту). В водах месторождения Кульдур концентрация метакремниевой кислоты достигает 140-160 мг/л. Специфическое действие кремния обусловлено, прежде всего, селективно адсорбирующими свойствами коллоидной кремниевой кислоты. При наружном применении кремнистых минеральных вод в лечении патологии кожи в основе механизма лечебного действия лежит как улучшение системного, регионарного и капиллярного кровотока, так и абсорбирующие и дегидратирующие свойства кремнистой воды. В процессе курсового лечения наблюдалось рассасывание рубцов, снижение воспаления, улучшение эластичности кожи, уменьшение зуда, неприятных ощущений, аллергических проявлений [Faga, 2012; Адилов и др., 2019]. Кремнистые термы обычно содержат в повышенных концентрациях не только $H_2SiO_3 + HSiO_3^-$, но и другие микрокомпоненты, например, Al, As, Fe, F и так далее.

Всестороннее изучение кремнистых азотных терм выявило ряд ценных лечебных свойств азота. Азот активно проникает в кровь и участвует в процессе обмена веществ, вызывает изменение гемодинамики, состояния эндокринной системы и мышечного тонуса, клинических и биохимических показаний крови, оказывает гипотензивное, обезболивающее и седативное действие [Улащик, 2008].

Кульдурские термы используются только для наружного применения. Питьевое использование минеральной воды лимитируется концентрациями фтор-иона (F⁻). Содержание фтора в Кульдурских термах составляет 18-20 мг/л, что практически в 20 раз превышает ПДК для питьевого водоснабжения (1,5-0,7 мг/л).

Еще одно важно значение для бальнеологии при использовании термальных вод имеет температура, при которой воды поступают в бассейны или ванны. Наиболее комфортной для процедур является температура воды в пределах 35–42 °С. Такая вода не требует дополнительного подогрева или соответствующего охлаждения. На месторождении Кульдур, где температура терм достигает 70–72°С, существуют дополнительные бальнеотехнические устройства для приготовления воды оптимальной температуры.

Показания для лечения в санатории минеральными водами Кульдурского типа [Медицинская реабилитация, 2010; Никифорова, 2012; Некипелова и др., 2015; Некипелова, 2016; Адилов и др., 2019]:

1. Болезни органов движения (артриты, остеохондроз позвоночника, спондилоартрит).
2. Болезни нервной системы (полиневриты и полинейропатии различного происхождения, в том числе травматического).
3. Последствия менингоэнцефалополиомиелитов, токсических энцефалопатий.
4. Последствия ранений и травм спинного мозга (его оболочек и конского хвоста при возможности самостоятельного передвижения и при отсутствии расстройств тазовых органов).
5. Гинекологические болезни (хронические воспалительные заболевание матки, ее придатков, спаечная болезнь, параметриты; бесплодие различного генеза, нарушение менструального цикла, климактерический синдром).
6. Болезни кожи (экземы, дерматиты, псориаз и др., за исключением передающихся при контакте).
7. Хронический простатит.
8. Заболевания сердечно-сосудистой системы (гипертоническая болезнь, 1а, 1б, 2 стадии, облитерирующие заболевание сосудов нижних конечностей, варикозная болезнь, трофические язвы).
9. Неврозы, вегето-сосудистая дистония.
10. Частые простудные заболевания у детей.
11. Парадонтоз (кариес, хронические ларингиты, тонзиллиты, бронхит).
12. Гастроэнтерология (заболевания ЖКТ).

Общие противопоказания, исключающие лечение на курорте:

1. Все заболевания в острой стадии, острые инфекционные заболевания, хронические заболевания, требующие лечения в больнице.
2. Венерические заболевания.
3. Психические заболевания, наркомания.
4. Новообразования (опухоли).
5. Беременность.
6. Туберкулез (все формы).
7. Состояния после перенесённого инфаркта миокарда.
8. Гипертоническая болезнь 2-3 стадии.
9. Выраженные явления склероза сосудов головного мозга, с склонностью к нарушениям мозгового кровообращения.

Виды лечения с использованием Кульдурской минеральной воды [Иванов, 2007; Mustur, 2007; Иванов, 2008; Некипелова, 2016]:

1. общие минеральные ванны – процедура, при которой в воду погружается всё тело больного, кроме головы и верхней трети туловища.
2. камеральные минеральные ванны – процедура, при которой воду погружаются верхние или нижние конечности либо четыре конечности.
3. полуванны – процедуры, при которых в воду погружается таз, живот, верхняя часть бёдер.
4. общий подводный душ – процедура представляет сочетание общей минеральной ванны и массажа струей воды под давлением 1,5–3,5 атм.
5. жемчужная ванна – процедура, при которой вода в ванне бурлит значительным количеством движущихся пузырьков различного размера. Во время бурления пациент испытывает приятное ощущение, вызываемого как движением воды, так и контрастом температур, обусловленным различной теплоемкостью и теплопроводимостью воды и газа.
6. микроклизмы – ректальное введение минеральной воды в количестве 100–200 мл., подогретой до 40–42 °С на 5–8 минут. Процедуры проводятся в размере – 10 микроклизм на курс лечения.
7. орошение кишечника – введение минеральной воды в кишечник по 0,5 – 1,5 л. с последующим выведением ее.
8. вагинальное орошение – применение подогретой до 38 °С Кульдурской минеральной воды для стимуляции пониженной гормональной активности передней доли гипофиза и яичников у больных хроническим сальпингоофтитом.
9. ингаляции – вдыхание мелкораспыленной минеральной воды для улучшения работы бронхолёгочной системы. Назначают при хронических воспалительных заболеваниях верхних дыхательных путей и лёгких.
10. орошение десен – орошение полости рта Кульдурской минеральной водой. Назначается при лечении пародонтоза. Устраняет кровоточивость дёсен, saniрует полость рта.

Термальные воды, подобные месторождению Кульдур, имеются в Европе, например, во Франции – курорт «Котэрэ», Италии – термы Кастеллорья (в северной части Сардинии), термы Сан Сатурнино, термы Аврора; странах СНГ, например, Ходжа-Оби-Гарм в Таджикистане, Алтын-Арашан в Киргизии, Копал-Арасан и Алма-Арасан в Казахстане. На базе вышеперечисленных источников активно функционируют курорты и санатории.

Глава 6. Оценка температур циркуляции терм и теплового потока

Самая первая попытка использовать химический состав воды для оценки глубинных температур в геотермальных системах относится примерно к 1960 году. Так в 1961 году [Bödvarsson, 1961] была обнаружена хорошая связь между содержанием кремнезема и температурой пласта; в 1965 году [White, 1965] впервые отмечена связь между Na, K и температурой водоносного горизонта. Химические геотермометры и условия их применения были рассмотрены многими исследователями [Truesdell, 1976; Ellis, Mahon, 1977; Fournier, 1981; Henley et al, 1984] в различных геотермальных системах мира. В настоящее время широко используемые химические геотермометры включают Si-геотермометры [Fournier, 1966; Fournier, 1973], геотермометр Na-K-Ca [Fournier and Truesdell, 1973], геотермометры Na-K [White, 1965; Truesdell, 1976; Fournier, 1979; Giggenbach, 1988] и Mg-скорректированный Na-K-Ca геотермометр [Fournier and Potter, 1979]. На сегодняшний день геотермометры являются достаточно удобным и доступным гидрогеохимическим инструментом в гидрогеологии минеральных и термальных вод для оценки температур на глубине формирования. Однако, применяя химические геотермометры при расчетах глубинных температур, следует учесть ряд допущений и упрощений системы, которые необходимы при их использовании. Во-первых, в основе уравнений всех геотермометров лежит предположение об установлении равновесия между флюидом и минеральной фазой водовмещающих пород, которое зависит непосредственно от температуры. Во-вторых, по мере движения термальных вод к зоне разгрузки не происходит изменение химического/газового состава флюида на всем пути миграции. Данное допущение не совсем корректно для большинства геотермальных систем. Вполне логично, что физические, химические, а также гидрогеологические параметры по мере продвижения к поверхности термальных вод могут меняться. Так, например, очевидно, что температура на поверхности будет ниже глубинной. Разница температур на поверхности и на глубине может быть связана как с процессами теплообмена мигрирующих термальных вод по каналам разгрузки, так и со смешением терм с грунтовыми/поверхностными водами или атмосферными осадками.

Si-геотермометр. Si-геотермометры основаны на экспериментально определенных зависимостях растворимости кварца, халцедона, кристобалита или аморфного диоксида кремния от температуры и давления [Fournier, 1966; Fournier, 1973]. Уравнения Si-геотермометров позволяют корректно рассчитывать растворимость кварца (± 2 °C) при давлении паров раствора в диапазоне температур от 0 до 250 °C; выше 250 °C уравнения отклоняются от экспериментально определенной растворимости кварца [Fournier, 1981]. При применении Si-геотермометров может быть неясно, какой кремнеземный минерал определяет концентрацию

растворенного кремнезема. Было отмечено [Arnorsson et al, 1983; Arnorsson, 1985], что в Исландии кварц определял концентрацию растворенного кремнезема при температурах более 180 °С, а халцедон при температурах ниже 110 °С. В диапазоне от 180 до 110 °С априори невозможно определить, какой кремнеземный минерал определял концентрацию растворенного кремнезема. В гранитных породах кварц может определять концентрацию растворенного кремнезема до 80 °С [Brook et al., 1979]. Кроме того, смешивание может резко снизить концентрацию растворенного кремнезема, что приводит к низким расчетным температурам по кремневым геотермометрам в некоторых геотермальных системах. Следует отметить, что допущение Si-геотермометров в том, что растворенный диоксид кремния присутствует в растворе в виде кремниевой кислоты ($\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$). Существенное исключение из этого допущения может наблюдаться в низкотемпературных геотермальных системах в гранитных породах, где pH раствора может быть высоким [Mariner et al., 1983]. В водах с pH выше 8,5, значительная часть растворенного кремнезема присутствует в виде H_3SiO_4^- . В кремневых геотермометрах должны использоваться истинные концентрации $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$, рассчитанные для этих вод.

Основным недостатком Si-геотермометра является использование абсолютных концентраций кремнезема в воде, поэтому разбавление термальных вод холодной водой с низким его содержанием приводит к занижению расчетной температуры пласта [Uzelli, 2017].

Расчет температур на глубине циркуляции с помощью Si-геотермометров проведен по формулам:

$$T, \text{ }^\circ\text{C} = [1032/(4,69 - \log(\text{SiO}_2))] - 273, \text{ [Fournier, 1977]} \quad (24)$$

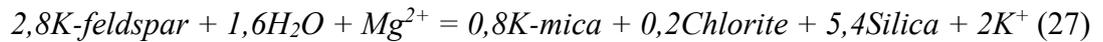
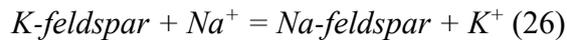
$$T, \text{ }^\circ\text{C} = [1000/(4,55 - \log(\text{SiO}_2))] - 273, \text{ [Giggenbach et al, 1983]} \quad (25)$$

где SiO_2 – концентрация SiO_2 в мг/л.

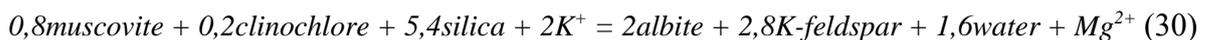
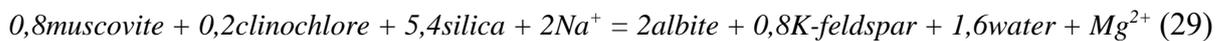
Na-K-геотермометр. Все химические геотермометры, основанные на концентрации катионов, являются эмпирическими и не связаны с растворимостью какого-либо одного минерала, в отличие от Si-геотермометров. Na-K геотермометры, представленные разными авторами, основаны на реакции обмена ионов K^+ и Na^+ в минералах полевого шпата при контакте с флюидом в пластовых условиях и отражает возможные максимальные температуры в глубоких геотермальных системах. Na-K геотермометры используются для оценки температуры воды выше 150–200 °С. [Arnorsson, 2000; Uzelli, 2017]. Кроме того, Na-K геотермометр менее чувствителен к процессам разбавления из-за использования отношения элементов Na/K, а не абсолютных концентраций.

Ионные геотермометры, основанные на содержании Na-K, Na-K-Ca и Mg, являются полезными инструментами для оценки глубинных температур. Большинство проблем при их использовании возникает из-за их применения к неподходящим пробам. Гиггенбахом [Giggenbach et al, 1983] была разработана методика «самоконтроля», дающая автоматическую

индикацию пригодности данной воды для применения ионных геотермометров. Этот метод, по существу, основан на температурной зависимости двух реакций:



Оба уравнения включают минералы в условиях полного равновесия, которые образуются после изохимической перекристаллизации «средней» породы земной коры в условиях геотермального процесса. Содержание Na, K и Mg в воде, находящейся в равновесии с этим комплексом, доступно для строгой оценки. Гиггенбах (1988) предположил, что треугольная диаграмма с Na/1000, K/100 и \sqrt{Mg} на вершинах может быть использована для классификации вод в соответствии с их состоянием равновесия при заданных температурах («треугольник Гиггенбаха»). Для построения треугольника было использовано уравнение Na/K геотермометра и модифицированные уравнения для K/Mg геотермометра [Giggenbach et al, 1983]. Кривая полного равновесия отвечает составу пластовой воды с поправкой на потерю пара вследствие декомпрессионного кипения. Этот метод устраняет некоторые недостатки прямого использования Na-K и Na-K-Ca геотермометров, когда, например, происходит смешивание с «незрелой» (неравновесной) водой или неполное уравнивание мешает их использованию, но концентрация магния (низкая в уравновешенных геотермальных системах) может помочь отсеять неподходящие образцы. Использование треугольной диаграммы основано на температурной зависимости трех реакций:



Очевидно, что Na/K геотермометры следует использовать также с осторожностью. Их стоит рассматривать для расчета глубинных температур только для вод, имеющих признаки высокотемпературного флюида, например, высокие концентрации SiO₂, низкие концентрации Ca и так далее [Giggenbach et al, 1983].

Расчет температур на глубине циркуляции с помощью Na-K-геотермометров для термальных вод месторождения Кульдур проведен по формулам:

$$T, \text{ }^\circ\text{C} = [1217/(1,483 + \log(Na/K))] - 273, \text{ [Fournier, 1977]}, \quad (31)$$

$$T, \text{ }^\circ\text{C} = [1390/(1,75 + \log(Na/K))] - 273, \text{ [Giggenbach, 1988]}, \quad (32)$$

Глубинные температуры. Для оценки соответствующей фазы SiO₂, участвующей в уравнивании термальных вод месторождения Кульдур, данные K⁺, Mg²⁺ и SiO₂ представлены на диаграмме log(K²/Mg) в сравнении с диаграммой log(SiO₂) вместе с кривыми растворимости аморфного кремнезема, халцедона и кварца [Giggenbach and Glover, 1992] (Рисунок 6.1).

На рисунке 6.1 показано, что пробы всех скважин термальных вод месторождения Кульдур расположены между кривой халцедона и аморфного кремнезема при температурах излива. Следовательно, принимая во внимание то, что температура термальных вод месторождения Кульдур меньше температуры кипения, а воды приурочены к гранитным породам, для оценки температур на глубине необходимо использовать халцедоновый геотермометр [Fournier, 1977]:

$$T, ^\circ\text{C} = [1032/(4,69 - \log(\text{SiO}_2))] - 273, (33)$$

где SiO_2 – концентрация SiO_2 в мг/л.

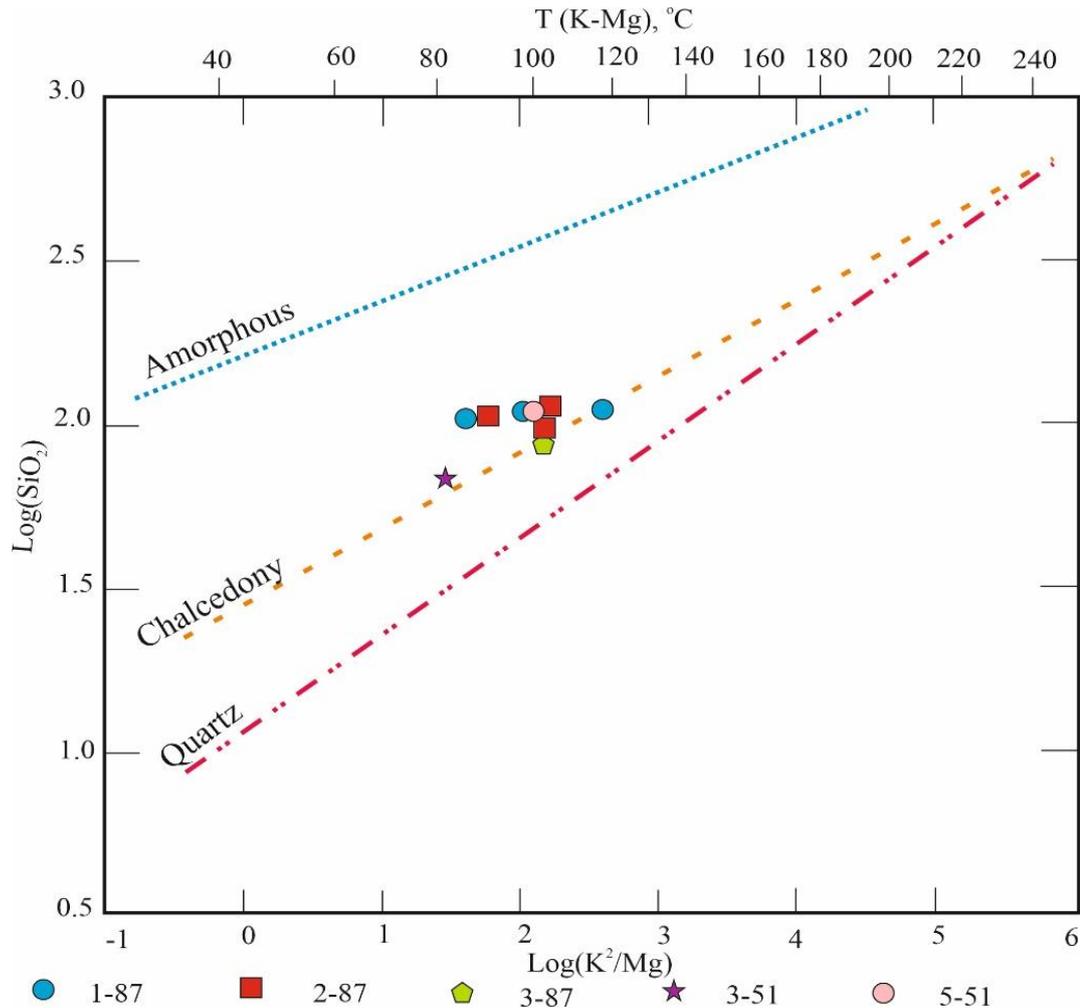


Рисунок 6.1. График зависимости $\log(\text{SiO}_2) - \log(\text{K}^2/\text{Mg})$ [Giggenbach and Glover, 1992] для термальных вод месторождения Кульдур. Линии нарисованы на основании следующих уравнений:

$\log(C_{\text{SiO}_2}) = 4.52 - (731/t^\circ\text{C} + 273.15)$ —для аморфного кремнезема, $\log(C_{\text{SiO}_2}) = 4.69 - (1032/(t^\circ\text{C} + 273.15))$ —для халцедона, $\log(C_{\text{SiO}_2}) = 5.19 - (1309/(t^\circ\text{C} + 273.15))$ —для кварца [Henley et al, 1984], $\log(C_{2\text{K}}/C_{\text{Mg}}) = 14 - (4410/(t^\circ\text{C} + 273.15))$ K-Mg-геотермометр [Giggenbach, 1991]

Si-геотермометр [Giggenbach et al, 1983] учитывает тенденцию термальных вод отражать насыщение по отношению к кварцу при высоких температурах и к халцедону при более низких температурах соответственно.

Для установления корректности использования Na-K геотермометров при оценке температур глубинных резервуаров была применена диаграмма Гиггенбаха (Рисунок 6.2) [Giggenbach, 1988]. Из представленной диаграммы видно, что пробы из скважин 1-87 и 3-87 лежат на линии полного равновесия. Пробы из остальных скважин находятся в зоне частичного равновесия, хотя, стоит отметить, что все они очень близки к кривой полного равновесия с учетом декомпрессионного кипения. Нахождение точек опробования в данной области позволяет оценить диапазон температур формирования минеральных вод месторождения с помощью Na-K геотермометров.

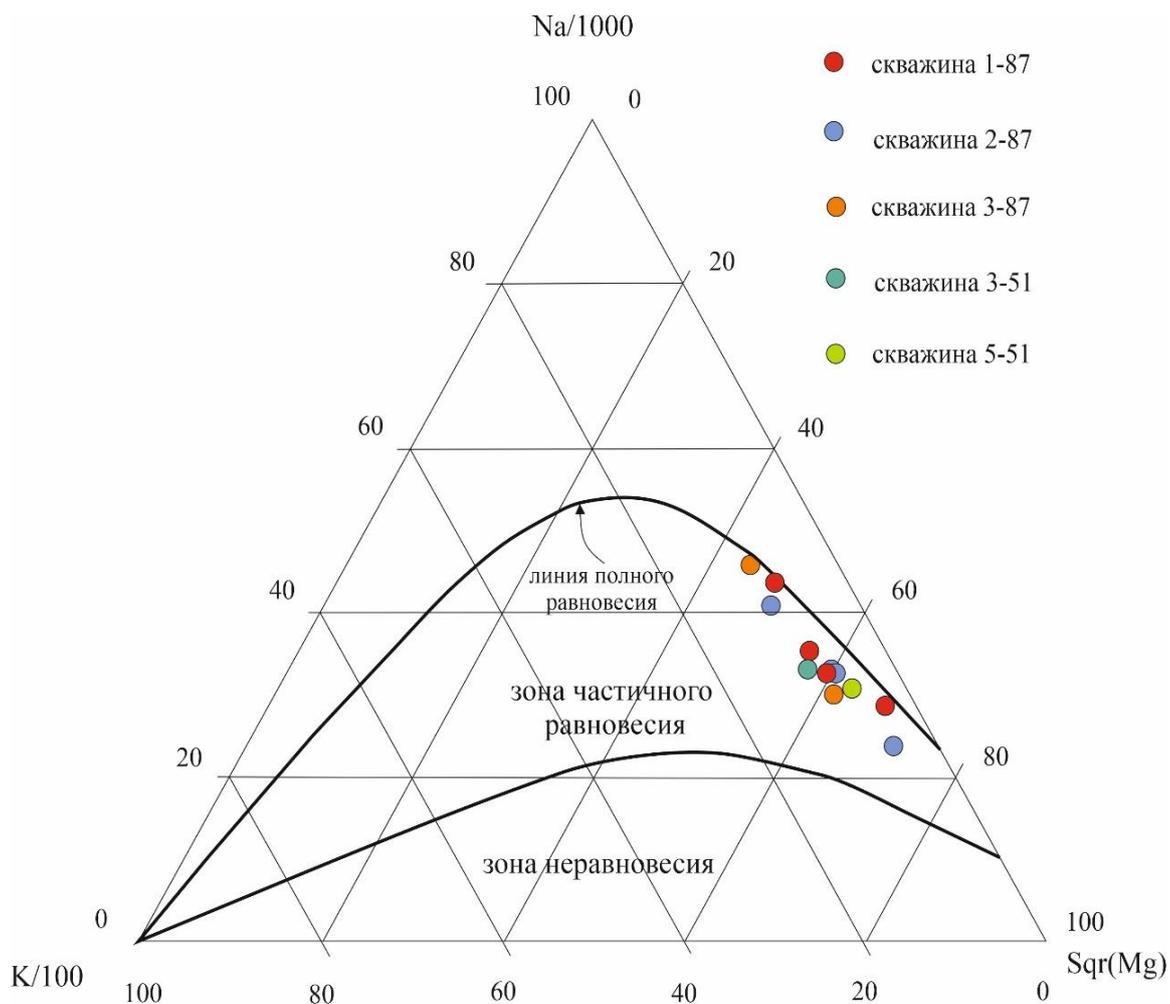


Рисунок 6.2. Диаграмма Гиггенбаха [Giggenbach et al, 1983] для термальных вод месторождения Кульдур

В таблице 6.1 приведены расчеты глубинных температур для месторождения Кульдур. По результатам расчета с использованием Na-K геотермометров температура формирования термальных вод находится в диапазоне от 133,4 до 145,8 °C по Na/K-геотермометру [Giggenbach, 1988] и от 113,1 до 125,9 °C по Na/K-геотермометру [Fournier, 1979] (Таблица 6.1). Разница температур между двумя геотермометрами составляет в среднем 20,1—20,2 °C.

Оцененные значения температур циркуляции термальных вод

Номера скважин	Проба	Геотермометры			
		Giggenbach (1988 г.) Na/K	Fournier (1979 г.) Na/K	Giggenbach (1983г.) SiO ₂	Chalcedony*
скв. 1-87	min	133,9	113,6	122,1	113,5
	max	141,9	121,9	126,2	115,7
скв. 2-87	min	136,0	115,8	120,3	111,8
	max	145,8	125,9	126,2	117,3
скв. 3-87	min	136	116,5	111,4	103,6
	max	142,4	122,4	114,2	106,2
скв. 3-51	min	134,0	113,7	126,8	117,8
	max	145,5	125,6		
скв. 5-51	min	133,4	113,1	125,3	116,5
	max				

*

Диапазон температур, рассчитанный по халцедоновому геотермометру, составляет от 103,6 до 117,8 °С. Значения температур, рассчитанные по силикатному геотермометру (Giggenbach, 1983), несколько выше температур халцедонового геотермометра: от 111,4 до 126,8 °С. Полученные результаты расчета по Si-геотермометрам в среднем несколько ниже, чем расчеты по Na-K геотермометрам: на 16,1–38,9 °С (в сравнении с халцедоновым геотермометром) и на 7,2—31,0 °С [Giggenbach, 1983].

Зависимости между температурами азотных терм на глубине циркуляции и измеренными на поверхности в месте разгрузки не наблюдается (Рисунок 6.3).

Между температурами, рассчитанными по халцедоновому и Na-K геотермометрам, наблюдается относительная хорошая корреляция (Рисунок 6.4). Наряду с этим, прямая зависимость отмечается между двумя Na-K геотермометрами (Рисунок 6.5).

Таким образом, температуры на глубине циркуляции азотных термальных вод, оцененные с помощью различных методов, отличаются друг от друга. Температуры глубинной циркуляции по Si-геотермометрам [Fournier, 1977; Giggenbach, 1983] меньше температур, рассчитанных по Na-K геотермометрам. На это может быть несколько причин: во-первых, стоит отметить, что рассчитанные температуры по Si-геотермометру напрямую зависят от концентрации кремния, что не есть хорошо, так как небольшие изменение концентрации могут приводить к резкому падению/увеличению температуры при расчете; во-вторых, достаточно быстрый подъем термальных вод на поверхность, приводящий к резкому изменению P-T условий, может повлечь за собой «вскипание» и осаждение кремнезема и его модификаций; в-третьих, на

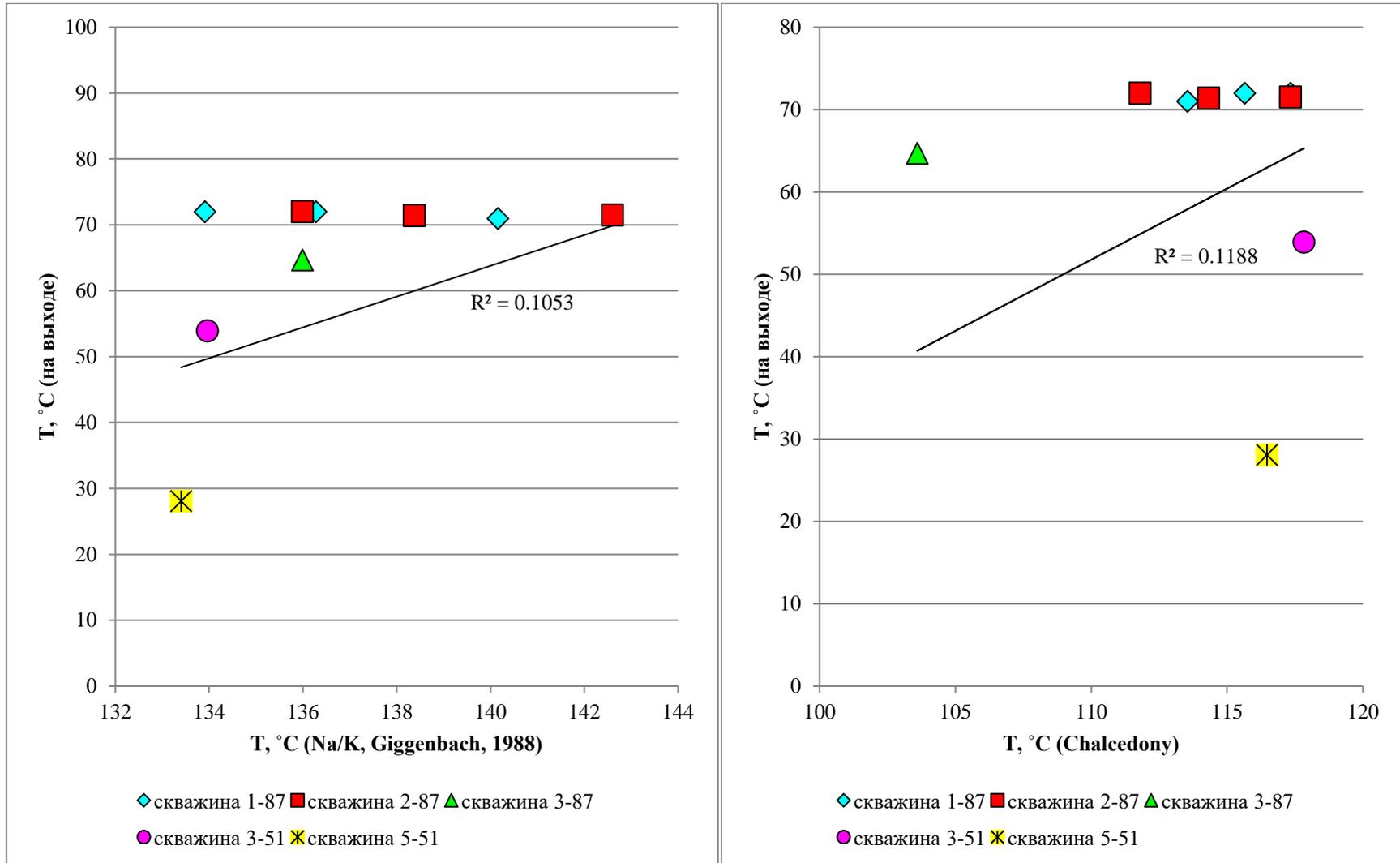


Рисунок 6.3. Соотношение температур разгрузки и глубинных температур азотных терм месторождения Кульдур, рассчитанные по Na/K-геотермометру [Giggenbach, 1988] и халцедоновому геотермометру [Fournier, 1977]

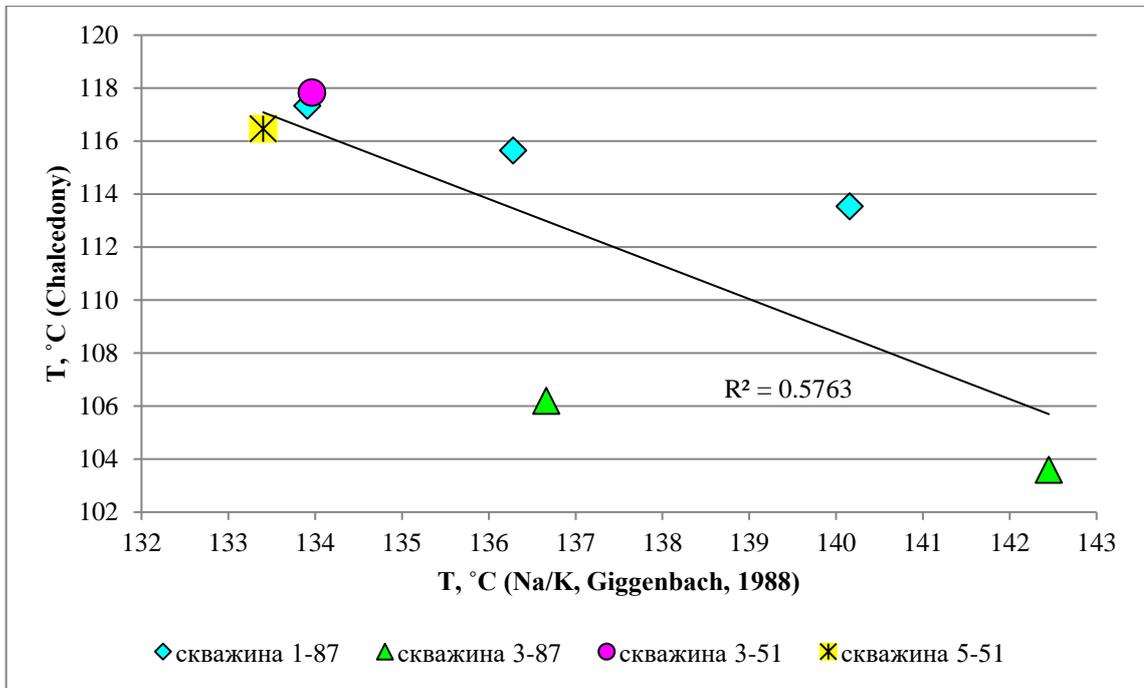


Рисунок 6.4. Соотношение температур на глубине циркуляции азотных терм, рассчитанных по Na-K геотермометру и халцедоновому геотермометру

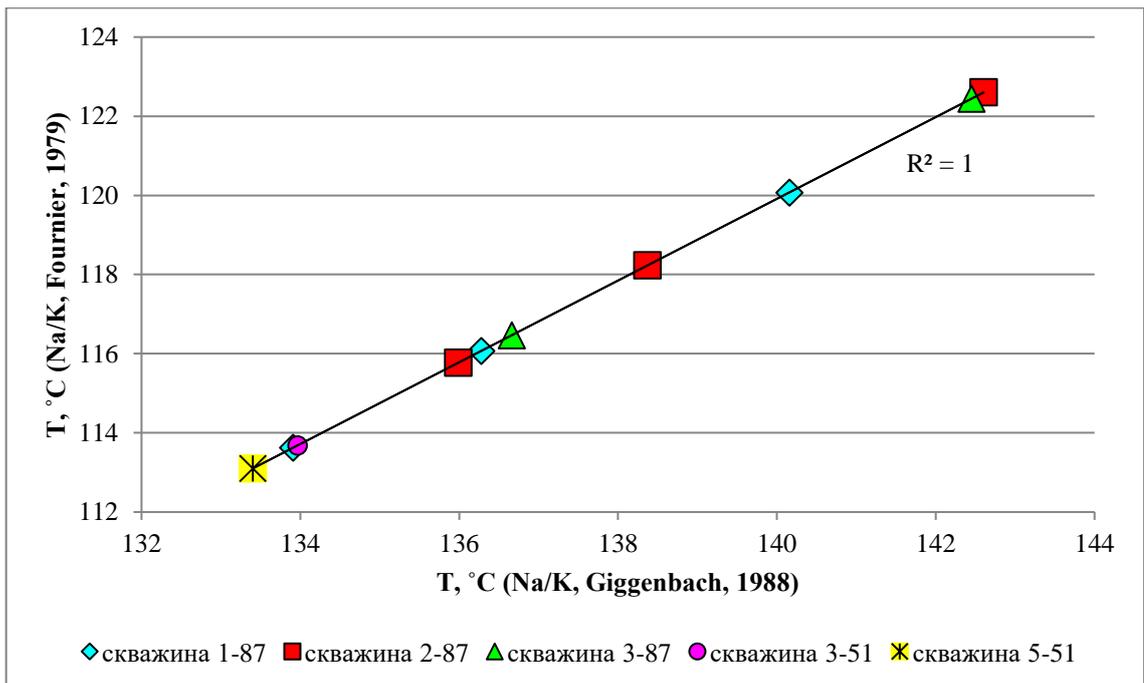


Рисунок 6.5. Соотношение температур на глубине циркуляции азотных терм, рассчитанных по Na-K геотермометрам

результаты расчета может сказаться эффект разбавления термальных вод поверхностными, что приведет к смещению равновесия и снижению рассчитанных температур.

Однако разбавление термальных вод вышележащими грунтовыми водами аллювиального горизонта или поверхностными водами реки Кульдур исключено, во-первых, по причине отсутствия высоких концентраций изотопа трития в термальных водах, который

служит индикатором поверхностного разбавления, а, во-вторых, характером распределения напоров на Термальной площадке. Также следует отметить, что температуры по Si-геотермометрам схожи с температурами по K-Mg-геотермометру – от 80 до 120 °С. Поскольку система K-Mg уравнивается быстрее, чем система K-Na, то она обычно будет показывать более низкие температуры [Giggenbach, 1988], особенно когда термы поднимаются медленно к дневной поверхности. В такой ситуации два геотермометра могут характеризовать тепловую «историю» флюида, в особенности, когда сопоставляются с другими геотермометрами, таким которые базируются на растворимости кремнезема [Fournier, 1981]. Поэтому Si-геотермометр и K-Mg геотермометр в данном случае отражает минимальные глубинные температуры.

Na-K геотермометры применяются для высокотемпературных термальных систем, так как установление равновесия флюида, как с Na-, так и с K-полевым шпатом происходит при температурах более 150 °С. Na-K система, вероятно, будет реагировать наиболее медленно на изменение P-T условий, следовательно, будут сохраняться глубокие равновесные соотношения Na/K для высокотемпературных вод, что позволяет использовать данный вид геотермометра как универсальный инструмент для расчета глубинных температур. В этой связи, при выборе метода оценки глубинных температур рассматриваемых вод следует отдавать предпочтение Na-K-геотермометру.

Na-K геотермометр Гиггенбаха в большей степени отвечает минеральным равновесиям гранитоидов, поэтому для термальных вод кристаллических массивов, представленных гранодиоритами и диоритами, было бы более логичным остановить свой выбор на модели Гиггенбаха.

Таким образом, температура циркуляции азотных термальных вод месторождения Кульдур находится в диапазоне от 130 до 140 °С.

Тепловой поток. Поскольку геотермический градиент любой территории определяется интенсивностью кондуктивного теплового потока Земли [Гутенберг, 1963; Магницкий, 1965; Ботт, 1974; Шейдегер, 1987; Стейси, 1971, Рычкова К.М., 2009], а месторождение Кульдур расположено в Буреинской смешанной петро-гидрогеотермической провинции, то в литературе представлен широкий диапазон вариативности геотермического градиента для этой области 25–45 °С/км [карта теплового потока территории СССР и сопредельных районов, 1980]. Для определения геотермического градиента непосредственно в области циркуляции изучаемых термальных вод нами был рассчитан локальный геотермический градиент на основе полученных данных о соотношении изотопов гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$) в термах месторождения и формуле предложенной в работе [Поляк, 1979]:

$$Q = 18,231 \cdot \lg(^3\text{He}/^4\text{He}) + 181,82 \quad (34)$$

где Q – плотность теплового потока.

Получив значения теплового потока можно оценить геотермический градиент для Термальной площадки по формуле:

$$Q = \Delta T / L \cdot \lambda \quad (35)$$

где $\Delta T / L$ – геотемпературный градиент, λ – теплопроводность пород. Для гранитов λ измеряется от 1,1 до 3,9 Вт/м·°С. Средняя теплопроводность гранитов составляет 2,5 Вт/м·°С.

Наши расчеты показывают, что в границах месторождения средний геотермический градиент составляет 26–27 °С/км. Полученные значения близки к среднему значению геотермического градиента (~30 °С/км), что может подтверждать отсутствие тепловой аномалии недр для района исследования.

Глубину формирования термальных вод можно вычислить, используя данные о температуре формирования и геотермическом градиенте:

$$H = \frac{T}{\gamma} \quad (36)$$

где H – это глубина формирования термальных вод, T – температура формирования, γ – геотермический градиент.

Подставляя полученные значения температур в формулу, средняя глубина циркуляции термальных вод месторождения Кульдур составляет 4,8 – 5,1 км.

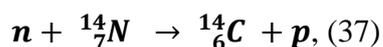
Глава 7. Определение периода циркуляции азотных термальных вод в кристаллических массивах

Как в зарубежной, так и в отечественной литературе, изучающей проблемы датировок подземных вод методами изотопного анализа, активно используются два наиболее распространенных термина: возраст подземных вод (groundwater age) и период водообмена (groundwater residence time). Многие исследователи путают эти два понятия и не проводят между ними четкой границы при изотопных исследованиях. Под термином «возраст» подземных вод понимается то количество времени, которое прошло с момента поступления конкретной молекулы воды в гидрогеологическую систему, до тех пор, пока эта молекула не достигнет определенного места в системе, где она отбирается физически (например, в скважине), либо изучается теоретически для определения возраста [Kazemi, 2006]. В то время как «период водообмена» – это время, необходимое молекулам воды для перемещения из зоны питания в зону разгрузки водоносного горизонта. В зоне разгрузки эти два понятия идентичны, то есть возраст ПВ равен периоду их водообмена.

Современная гидрогеология использует достаточно большой набор изотопных методик и инструментов датирования подземных вод. Для оценки быстро протекающих природных процессов, происходящих в зоне активного водообмена, используются тритиевый (Т или ^3H) и тритий-гелиевый (Т/ ^3He) методы [Schlosser et. al., 1988; Aeschbach-Hertig et. al., 1998; Гудков и др., 2014]. Для исследования медленно протекающих процессов, а также процессов, связанных с зоной замедленного водообмена, применяются аргоновый (^{39}Ar) [Sülfenfuß, 2010], радиоуглеродный (^{14}C) [Малов, 2016], уран-торий/гелиевый (U-Th/ ^4He) [Andrews et al, 1982; Kipfer, 2002] и гелиевые [Morikawa et. al, 2005] методы. Каждый из приведенных методов имеет свои сильные и слабые стороны. В данной работе были использованы для оценки возраста термальных вод месторождения Кульдур радиоуглеродный метод (^{14}C) и уран-торий/гелиевый (U-Th/ ^4He).

Прежде чем перейти к рассматриваемым методикам и результатам датирования, следует оговорить очень важный момент. При датировании подземных вод необходимо учитывать, что возраст растворенного вещества (или трассера) и период водообмена, который нужно определить – это два разных времени, которые могут довольно сильно отличаться в случаях, когда трассер подвергается процессам разложения или поглощения. Поэтому следует помнить, что величины возраста, определенные по всем методикам, за исключением тритиевой и тритий-гелиевой, дают возраст конкретного растворенного вещества, а не самой воды.

Радиоактивный углерод ^{14}C . Радионуклид ^{14}C образуется в верхних слоях атмосферы на высоте ~8—18 км при взаимодействии нейтронов космического происхождения с атомами азота по следующей реакции:



где n – это нейтрон, N – азот, C – углерод, а p – протон. Благодаря тому, что поток космических лучей постоянно бомбардирует атмосферу Земли, образование ${}^{14}C$ происходит постоянно. Современные рекомендованные значения периода полураспада ${}^{14}C$ составляет 5700 ± 30 лет (для сравнения, Уиллард Либби в 1951 г. принял период полураспада ${}^{14}C$ равным 5568 ± 30 лет). Метод датирования, основанный на изотопе ${}^{14}C$, был разработан группой американских ученых во главе с У. Либби [Libby, 1952].

Активность радиоуглерода ${}^{14}C$ в подземных водах часто используется для оценки возраста в период \sim от 200 лет до 40 000 лет [Fritz, 1982], а также для определения смешения молодых и старых ПВ. Однако интерпретация активности радиоуглерода для определения возраста ограничена различными геохимическими и физическими процессами, происходящими в системе «вода-порода». Использование радиоуглерода ${}^{14}C$ в качестве инструмента для датирования подземных вод связано с немецким исследователем Р. Бринкманом (1959) [Fritz, 1982]. Более детально радиоуглеродный метод датирования с применением к водоносным горизонтам был опробован во второй половине XX века на хорошо исследованном объекте – на системе водоносных горизонтов Флориды, представляющих собой последовательность палеогеновых карбонатных пород, располагающихся на юго-востоке США. Зарубежные коллеги [Wigley et al, 1978; Loosli, Oeschger, 1979] сравнивали результаты датирования, полученные по ${}^{14}C$, с данными по ${}^{39}Ar$ и ${}^{32}Si$. В результате проведенных исследований не удалось установить корреляций между датировками. Таким образом, первая серьезная попытка сравнить возраст воды, рассчитанный с помощью различных инструментов датирования, не привела к долгожданным положительным результатам, на которые можно было бы надеяться, хотя сравнение проводилось на водоносных горизонтах, которые были тщательно исследованы. Никаких объяснений различий дано не было, но была подчеркнута необходимость междисциплинарного подхода в этих исследованиях [Loosli and Oeschger, 1979]. В проведенных исследованиях не были учтены ни геохимические, ни физические процессы, которые влияют на изменение активности ${}^{14}C$ (без учета радиоактивного распада), что возможно, уменьшило бы полученные возрасты на несколько тысяч лет.

Так как содержание трития (3H или T) в термальных водах достаточно низкое и составляет 0,3-0,7 ТЕ, то можно с уверенностью говорить, что пробы термальных вод не были загрязнены бомбовым радиоуглеродом ${}^{14}C$.

В зависимости от знания измеренной активности ${}^{14}C$ после учета геохимических и физических процессов, приводящих к изменению активности ${}^{14}C$ в водоносном горизонте (без учета радиоактивного распада), расчетный возраст подземных вод ${}^{14}C$ (t) может быть оценен по следующему уравнению распада:

$$t = -\frac{1}{\lambda^{14}\text{C}} \times \ln \frac{a^{14}\text{C}}{a_0^{14}\text{C}} \quad (38)$$

где $\lambda^{14}\text{C}$ —константа распада ^{14}C ($\lambda^{14}\text{C} = \ln 2/5730$), а $a^{14}\text{C}$ —измеренная активность ^{14}C в растворенном неорганическом углероде (оно же DIC или IC).

Добавки «мертвого» углерода в виде растворения карбонатов из вмещающих пород может приводить к снижению концентрации радиоуглерода более чем на 15 % [Geyh, 2000]. Так как в ходе исследования минералогического состава были обнаружены оторочки кальцита по полевым шпатам и микропрожилки карбонатного состава, то для учета количества углерода, поступившего в подземные воды при растворении карбоната из вмещающих пород, была внесена поправка по изотопному составу углерода [Ферронский и др., 1984.]:

$$t = \tau \cdot \ln \frac{-5.7 \times \delta^{13}\text{C}}{A} \quad (39)$$

где: $\tau = 1/\lambda = 8033$ лет – средняя продолжительность жизни атома ^{14}C , A – активность пробы в процентах от активности современного стандарта ^{14}C (в рмс или рМС, рассчитывается по формуле: $\text{рМС} = A_s/A_0 \cdot 100\%$, где A_s – удельная активность эталона (срм), A_0 – удельная активность исследуемого образца (срм); $\delta^{13}\text{C}$ – изотопный состав углерода пробы). Содержание современного радиоуглерода в пробе из скважины 1-87 составляет 80,725 рМС (%).

По данным радиоуглеродного датирования возраст терм колеблется в диапазоне 1500–1720 ± 20 лет. С учетом поправки на «мертвый» углерод, возраст терм составляет не более 4 346 лет. Полученные результаты сообщают нам минимальный возраст термальных вод. Следует обратить внимание, что это возраст самого углерода (а именно высаженного растворимого углерода в виде HCO_3^- и CO_3^{2-}), а не воды, и следует достаточно скептически относиться к полученным результатам. По данным изотопии $^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ было установлено органическое происхождение углекислоты и гидрокарбоната, поэтому, возможно, ^{14}C дает возраст органического вещества, которое было захвачено термальными водами.

Вопрос об источнике углерода остается открытым. Углерод мог попасть в термальные воды месторождения в зоне питания, где он был захвачен водными потоками из почвенного слоя, и соответственно мигрировал весь путь до зоны разгрузки или же углерод попал в термальные воды при разгрузке глубинного флюида.

В результате исследования изотопного состава $\delta^{13}\text{C}_{\text{газ}}$ в CO_2 и $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$, а также ^{14}C удалось установить, что термальные вод с месторождения Кульдур, беря во внимание исследования [Han et al, 2012], являются открытой системой по отношению к CO_2 , почвенного генезиса (Рисунок 7.1).

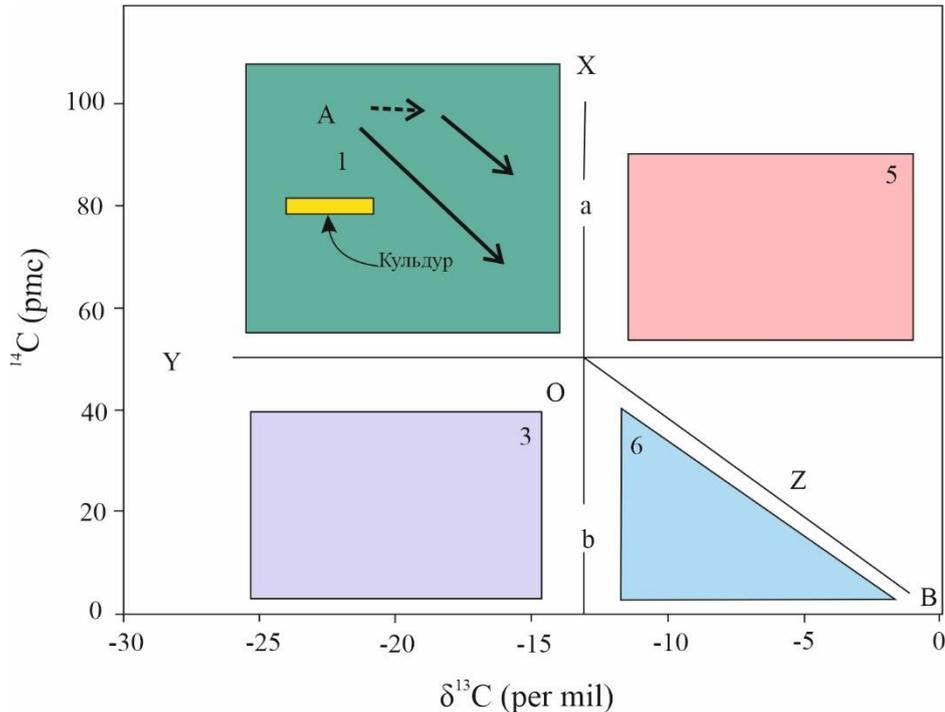
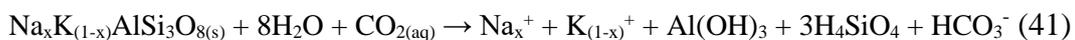


Рисунок 7.1. График для интерпретации данных по углероду [Han et al, 2012]. В точке А вода содержит только $\text{CO}_2(\text{aq})$, уравновешенный почвенным CO_2 в открытой системе; в точке О ("точка пересечения") вода полностью вступила в реакцию с биогенным (почвенным) CO_2 и карбонатами в закрытой системе; и в точке В DIC в воде обогащен $\delta^{13}\text{C}$ и / или имеет очень низкий ^{14}C по сравнению с DIC в точке О.

Полученные данные по изотопам ^{14}C и ^{13}C локализуют пробы термальных вод по скважине 1-87 в область под номером 1. Поскольку водовмещающие породы представлены силикатами, то реакцию взаимодействия почвенного CO_2 в зоне питания можно записать следующим образом (в простой форме):



где Me – это ион металла, или [Han et al, 2012] с $x = 1$ или 0:



В результате приведенных выше реакций $\text{CO}_2(\text{aq})$ преобразуется в HCO_3^- без учета вклада гидрокарбонатов (при растворении карбонатных пород), следовательно, полученный HCO_3^- будет иметь значения $\delta^{13}\text{C}$ и ^{14}C близкие к $\text{CO}_2(\text{aq})$. Изотопный состав $^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (от -19,6 до -25,6 ‰) и $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ (от -21,7 до -24,3‰) термальных вод месторождения Кульдур практически идентичен, поэтому можно с уверенностью говорить о том, что HCO_3^- образовался в результате реакции выветривания силикатов приведенной выше.

По данным Liang-Feng Hana [Han et al, 2012], если бы данный процесс выветривания силикатов происходил активно в зоне питания, то пробы исследуемых термальных вод попали бы в зону 3, где содержание современного углерода не превышает 50 pMC (%). Концентрация

DC (или HCO_3^-) должна быть не менее 100 мг/л, то есть она должна расти со временем. Получается, что чем древнее флюид, тем больше концентрация DC (или HCO_3^-) и меньше процент современного углерода. В случае с термальными водами месторождения Кульдур «картина» обратная, что связано с захватом CO_2 и его взаимодействием с силикатами уже в области разгрузки термальных вод. Из этого можно сделать вывод, что использование ^{14}C для датирования термальных вод, формирующихся в кристаллических массивах, не вполне корректно и следует использовать «более» инертные компоненты раствора, такие как благородные газы.

Гелиевый метод датирования. В основе определения возраста лежит изучение редких газов, которые растворены в воде или находятся в свободной фазе вследствие повышенных концентраций. Для азотных терм характерно присутствие тяжелого благородного газа Ar и легкого He. В отечественной и зарубежной литературе второй половины XX века предполагалось, что гелий как радиогенный газ накапливается в воде, а количество растворенного аргона, имеющего воздушное происхождение, остается постоянным. Это допущение использовалось исследователями для расчета «возраста» воды по He/Ar соотношению, предложенному В.П. Савченко еще в 1936 году [Савченко, 1935]:

$$t = \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \cdot K \quad (42)$$

где He и Ar – количество гелия и воздушного аргона в пробе воды (размерности могут быть выбраны произвольно), K – коэффициент, равный $77,1 \cdot 10^6$ лет. Для определения возраста был использован пересчетный коэффициент Л.А. Козлова, принятый для спонтанного газа в значении $25 \cdot 10^6$ лет. He/Ar соотношение в пробах газа за 2019 и 2020 года составляет 0,094 и 0,096, а следовательно возраст $2,3 \cdot 10^6$ лет и $2,4 \cdot 10^6$ лет, что аналогично результатам, приведенным Л.Н. Барабановым и В.Н. Дислером— $2,6 \cdot 10^6$ лет [Барабанов и Дислер, 1968]. Так как В.П. Савченко и А.Л. Козлов оперировали параметрами, характеризующими осредненные условия накопления гелия в подземных водах (и его удаление оттуда), формулы их неточны и могут применяться для сугубо ориентировочных расчетов [Киреева, 2017].

Еще один способ определения возраста терм по компонентам газового состава был предложен в работе [Giggenbach, 1983]. Расположение точек опробования (Рисунок 7.2) в так называемой области «глубокой циркуляции метеорного флюида» косвенно может указывать на различное время пребывания воды в недрах. Принимая во внимание соотношения газовой фазы для геотермальных месторождений из разных геоструктурных областей, представленных на рисунке 7.2, можно заключить, что самыми «древними» являются термы Тянь-Шаня. Исходя из особенностей геологического строения и тектоники регионов расположения термальных вод, стоит отметить несколько важных моментов: 1) месторождения Ходжа-Оби-Гарм (0,36), Аксу (0,4) и Джилы Су (0,94) имеют максимальные концентрации He в спонтанном газе, по

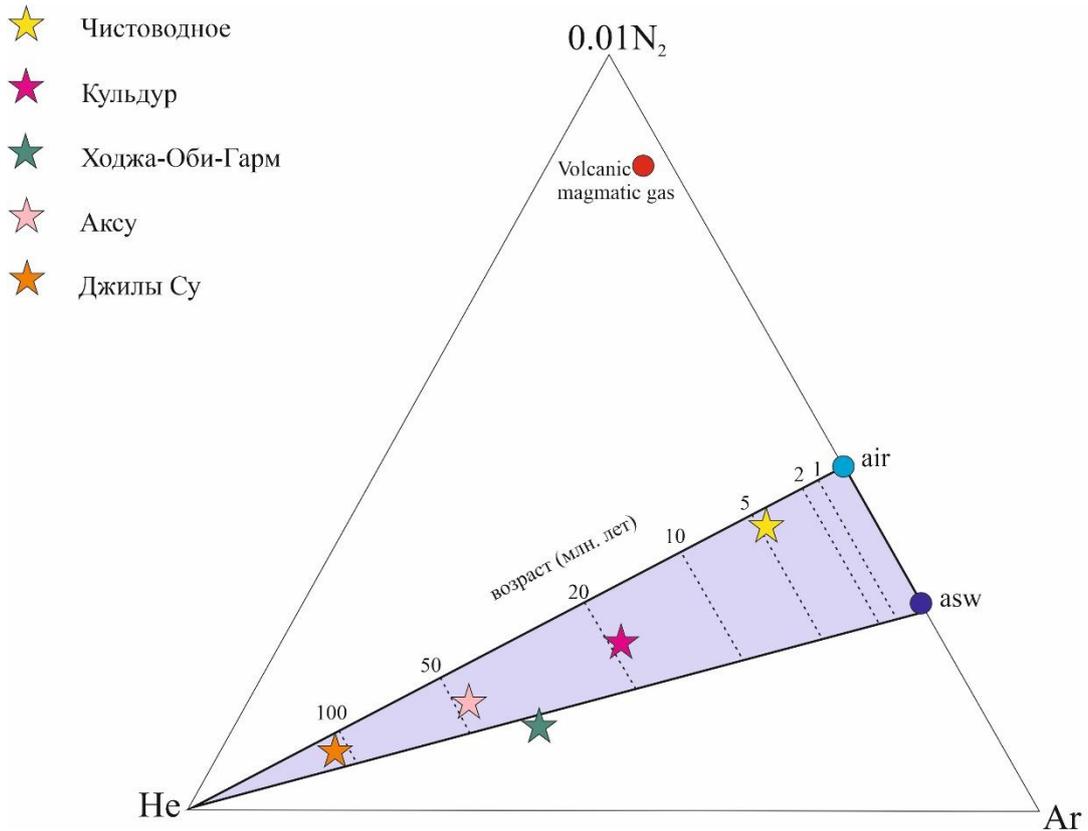


Рисунок 7.2. Относительное содержание азота (N_2), гелия (He) и аргона (Ar) в газах геотермальных месторождений вместе с изохронами [Giggenbach, 1983]

сравнению с месторождением Кульдур (0,16-0,18) и Чистоводное (0,03); 2) все исследуемые месторождения азотных терм непосредственно связаны с активными разломными зонами. Экспериментально установлено, что гранитные массивы имеют низкие концентрации гелия, а повышенные концентрации связаны с глубинными разломами и зависят от характера разломной зоны [Яницкий, 1979; 1998; 1999]. Поскольку тектоническая активность в районе Тянь-Шаня выше, чем на территории Буреинского массива, соответственно более высокие концентрации гелия для месторождений азотных терм Тянь-Шаня и Памира обусловлены более активной геодинамикой в районах исследования, чем с процессами накопления He в системе, что также подтверждается $^3\text{He}/^4\text{He}$ соотношением.

Датирование подземных вод с помощью изотопов гелия достаточно активно используется в настоящее время [Andrews, 1979; Morikawa, et al, 2005]. Гелий накапливается в подземных водах в результате радиоактивного распада урана и тория в водоносном горизонте, а также в результате любого потока в подземные воды из подстилающей коры и/или мантии. Поэтому концентрация гелия в водоносном горизонте со временем увеличивается, если горизонт достаточно хорошо изолирован. Если известна скорость, с которой образуется гелий на месте и поток гелий из земной коры/мантии, то можно рассчитать продолжительность

времени, в течение которого подземные воды с известным содержанием гелия находились в водоносном горизонте. Уравнение выглядит следующим образом [Kipfer, 2002]:

$$t = {}^4\text{He}_{rad}/J_{\text{He}}, \quad (43)$$

где ${}^4\text{He}_{rad}$ – измеренная концентрация изотопа гелия в воде ($\text{см}^3\text{STP}/\text{гH}_2\text{O}$); J_{He} – скорость накопления гелия в системе. Временной диапазон датирования по ${}^4\text{He}$ составляет от 10^4 до 10^8 лет.

Относительно просто измерить концентрацию ${}^4\text{He}$ в подземных водах. Но для расчета скорости накопления гелия, т. е. J_{He} , необходимо определить источник гелия, независимо от того, является ли этим источником земная кора, мантия, сам водоносный горизонт или же все эти источники вместе взятые. По расчетам порядка 90% (см. Таблицу 5.11) гелия имеет коровое происхождение, а остальные компоненты имеют подчиненное значение. Тогда J_{He} может быть рассчитано следующим образом [Kipfer, 2002]:

$$J_{\text{He}} = (\rho_r/\rho_w) \cdot (C_u \cdot P_u + C_{\text{Th}} \cdot P_{\text{Th}}) \cdot ((1-n)/n), \quad (44)$$

где ρ_r – плотность породы (от 2,5 до 2,8 $\text{г}/\text{см}^3$); ρ_w – плотность воды; C_u, C_{Th} – концентрация урана и тория в породе; P_u, P_{Th} – коэффициенты распада урана и тория, где $P_u = 1,19 \times 10^{-13} \text{ мкг}^{-1} \text{ год}^{-1}$, $P_{\text{Th}} = 2,88 \times 10^{-14} \text{ мкг}^{-1} \text{ год}^{-1}$, n – пористость. Концентрация урана U в водовмещающих породах по данным масс-спектрометрии составила 0,84 $\text{г}/\text{т}$, концентрация тория Th 4,06 $\text{г}/\text{т}$.

По результатам расчета был получен диапазон значений возраста, который составил от 62 342 лет до 172 756 лет для скважины 2-87 и от 53 651 лет до 154 246 лет для скважины 3-87. Полученные значения схожи с результатами датирования трещинно-жильных вод в гранитных массивах Швеции [Andrews et al, 1982]: по ${}^4\text{He}$ составляет от 75 тыс. лет до 380 тыс. лет.

В заключении хотелось бы подчеркнуть и обратить внимание на то, что ни один инструмент, включая изотопный анализ, не может ответить на вопрос об абсолютном возрасте воды. Поэтому методы изотопного анализа должны сочетаться с геохимическими, гидрогеологическими и математическими исследованиями, прежде чем можно будет получить разумные оценки возраста терм в кристаллических породах.

Глава 8. Гидрогеологическая модель месторождения Кульдур термальных вод

В данной главе представлена концептуальная гидрогеологическая модель формирования термальных вод в кристаллических породах на примере Кульдурского месторождения с помощью численных методов. Основная цель, которая преследовалась при создании данной модели, была связана с оценкой соответствия современной общепринятой схемы формирования месторождений данного типа и результатов моделирования.

8.1. Геофильтрационная схематизация

На исследуемом участке месторождения Кульдур термальные воды относятся к трещино-жильным водам, циркулирующим в позднепалеозойских гранодиоритах ($\gamma\delta_2C_2-3t$). Термальные воды имеют напорный характер.

В данной версии модели рассматривается стационарный режим фильтрации. Водозабор использует 2 эксплуатационные скважины 1-87 и 2-87 и три наблюдательные скважины (3-87, 3-51 и 5-51). При такой системе скважин водозабор работает с 1997 года по настоящий момент. Скважины 1-87 и 2-87 работают в режиме самоизлива в сборную накопительную емкость.

Начальными условиями на данной модели являлись заданные уровни на речной сети, а также величина инфильтрационного питания для территории Кульдурского месторождения, принятая по данным водно-балансовых региональных оценок [Расторгуев, 2021] 135 мм/год ($3,7 \cdot 10^{-4}$ м/сут).

Для обобщенного структурирования, применяя данные геофизических, гидрогеологических и геологических исследований, были выделены три основных блока модели, соответствующие зоне экзогенной трещиноватости, зоне разрывного нарушения и массиву скальных пород, все три зоны различаются по фильтрационным свойствам.

Для упрощения составления данной модели, поскольку невозможно выявить все вариации в составе и свойствах исследуемых пород в разрезе, было принято решение представить массив скальных пород как однородный блок.

Внешними граничными условиями рассматриваемой в разрезе модели являются:

- сверху – свободная дневная поверхность, на которую задается инфильтрационное питание и среднегодовая температура района исследования;
- снизу – граница определялась по данным оценки температур циркуляции флюида и теплового потока;

- на западе и на востоке внешняя граница области моделирования задается по междуречьям и основным областям питания, которыми являются сопка Партизанская и сопка с высотной отметкой 1042 м. Водораздельное положение (линия тока) позволяют рассматривать их как внешнюю непроницаемую границу.

Внутренней границей области моделирования является река Кульдур, являющаяся границей 1-го рода.

Основным *геофильтрационным параметром* рассматриваемой системы является коэффициент фильтрации. Такой важный параметр как проницаемость/коэффициент фильтрации играет ключевую роль не только в понимании генезиса рудных месторождений [Raffensperger, Garven, 1995], контактного метаморфизма [Gerdes et al., 1995], но и характера циркуляции термальных вод в кристаллическом массиве. Широко распространено мнение, что проницаемость земной коры уменьшается с глубиной (Рисунок 8.1). Результаты различных исследований по всему миру дают диапазон проницаемости земной коры K от $10^{-16,6} \text{ м}^2$ до $10^{-7,3} \text{ м}^2$ на глубинах $<10 \text{ км}$ [Perin, 2015].

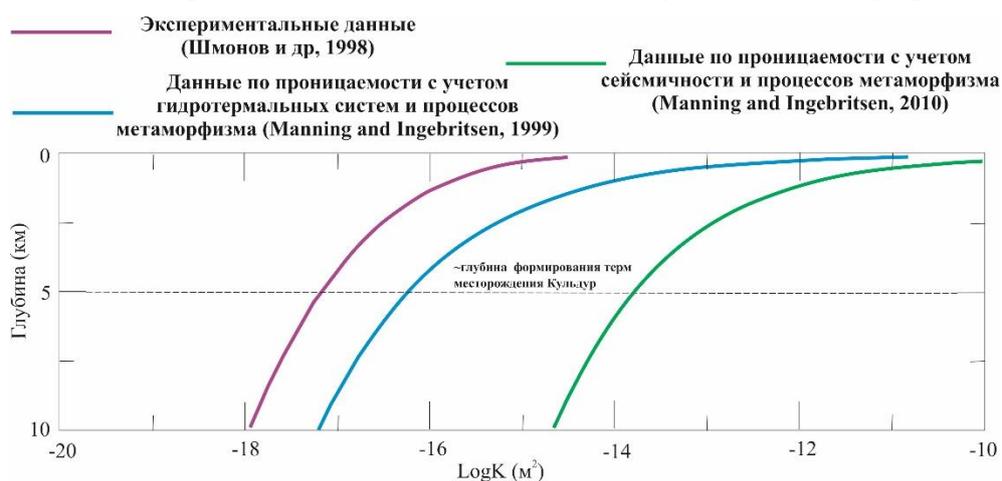


Рисунок 8.1. Зависимость распределения проницаемости от глубины по [Shmonov, 1998], [Manning and Ingebritsen, 1999; 2010].

Из приведенного выше графика зависимости проницаемости от глубины видно, что наибольшие изменения значения проницаемости происходят на глубине до 1–2 км. Однако обобщенная функция проницаемость – глубина может быть нарушена по разным причинам, например, тектоническая активность может сильно влиять на изменение проницаемости с глубиной в кристаллических породах. Большие величины напряжений в тектонически активных областях могут привести к увеличению трещиноватости [Rutqvist, 2014], приводя к изменению логарифмическую зависимость проницаемости от глубины.

Исследуемая территория Кульдурского месторождения характеризуется проявлением слабых землетрясений и постоянно обновляющихся тектонических нарушений, поэтому можно предположить повышенные значения фильтрационных

свойств разломной зоны на территории Термальной площадки по сравнению с вмещающими породами.

В модели разбивка разреза была следующая:

зона 1

- зона экзогенной трещиноватости. На участке разгрузки термальных вод максимальная мощность данной зоны не превышает 120 м, на водоразделах не более 500 м;

зона 2

- массив скальных низкопроницаемых пород, представленный позднепалеозойскими гранодиоритами ($\gamma\delta_2C_{2-3t}$);

зона 3

- высокопроницаемая разломная зона, которая способствует миграции термальных вод из глубоких горизонтов земной коры к поверхности.

Для построения модели было выполнено следующее зонирование разреза (Рисунок 8.2):

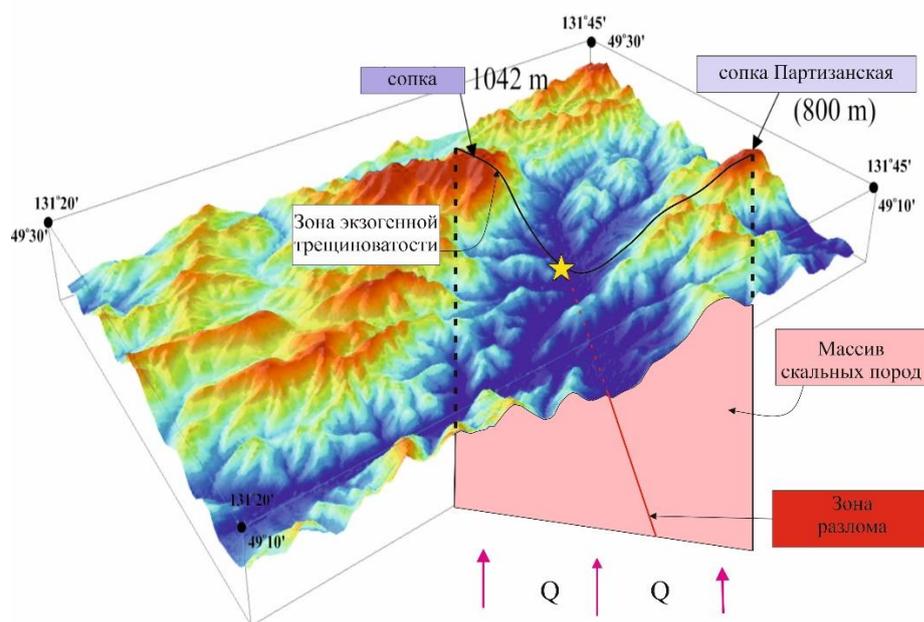


Рисунок 8.2. Схема разбивки концептуальной модели Кульдурского месторождения

8.2. Вычислительная схематизация

Следующим важным шагом в создании модели является вычислительная схематизация.

Для моделирования гидрогеологических условий, заданных в геофильтрационной схеме месторождения Кульдур, была использована двухмерная модель потока подземных

вод. Программа моделирования геофильтрации FEFLOW — это достаточно удобный инструмент для моделирования не только процессов фильтрации, но и тепло-, массопереноса, как в пористых, так и в трещиноватых средах. Программное обеспечение было впервые представлено Хансом-Йоргом Г. Диршем в 1979 году [Diersch, 2014]. В отличие от программы моделирования MODFLOW, созданной Геологической службой США, решающей уравнения движения подземных вод с использованием конечно-разностной аппроксимации, программный код FEFLOW решает уравнения методом конечных элементов (МКЭ или FEM), что позволяет получать более точные результаты, хотя требуется больше вычислительной мощности.

Еще одним плюсом программы FEFLOW является возможность выбора характера разбивки модели (например, ортогональная или треугольная форма ячеек модели), а также возможность выделять определенные области и проводить в них разбивку модели. В MODFLOW же при желании разбить какую-то область более детально автоматически происходит детальная разбивка всей области.

При проведении вычислительной схематизации преследуются две основные цели:

- во-первых, создание дискретной пространственно-временной структуры;
- во-вторых, передача исходных данных модели.

Дискретная пространственная структура численного решения

Размеры 2D модели в данной постановке задачи следующие: протяженность составляет 11806,6 м, мощность – 6800,0 м. На рисунке 8.3 приведена дискретизация расчетного разреза на 1846 элементов с 1001 узлами. В зоне повышенной трещиноватости 240 узлов и 196 элементов, в зоне разлома 46 узлов и 20 элементов, 715 узлов в массиве скальных пород и 1630 элементов. Типы элементов представлены треугольной формой. Средний размер элемента составляет 350×300×400 м. Неортогональная дискретизация позволяет учесть зону разрывного нарушения, ширина которой 10-15 м (Рисунок 8.4). Поэтому более детальная разбивка была осуществлена вблизи зоны разгрузки термальных вод через разломную зону.

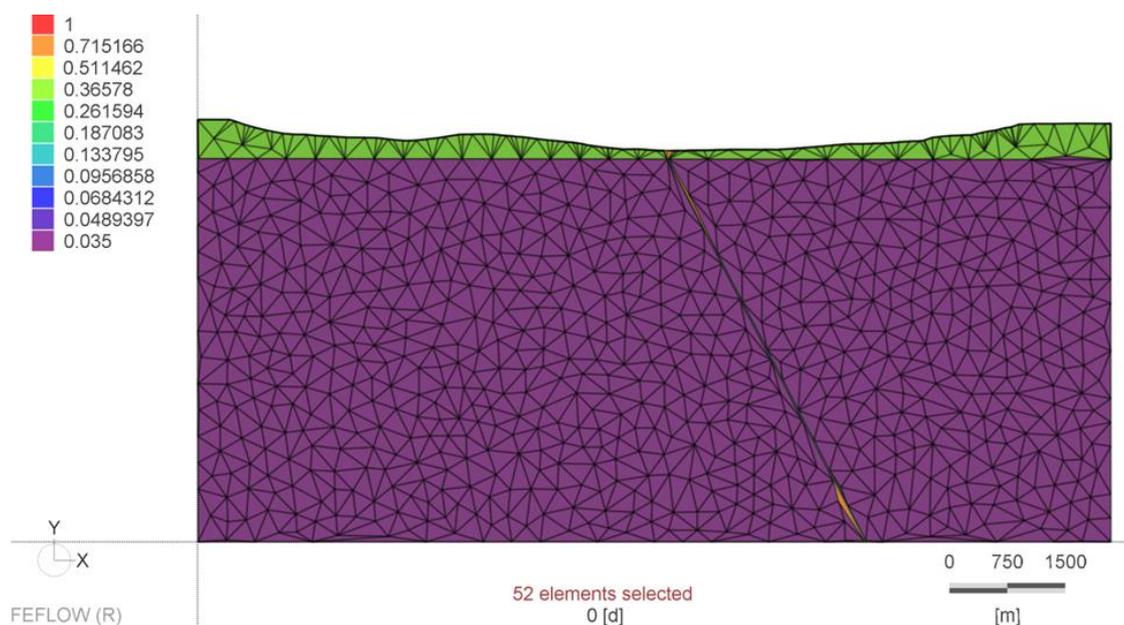


Рисунок 8.3. Дискретизация расчетной области

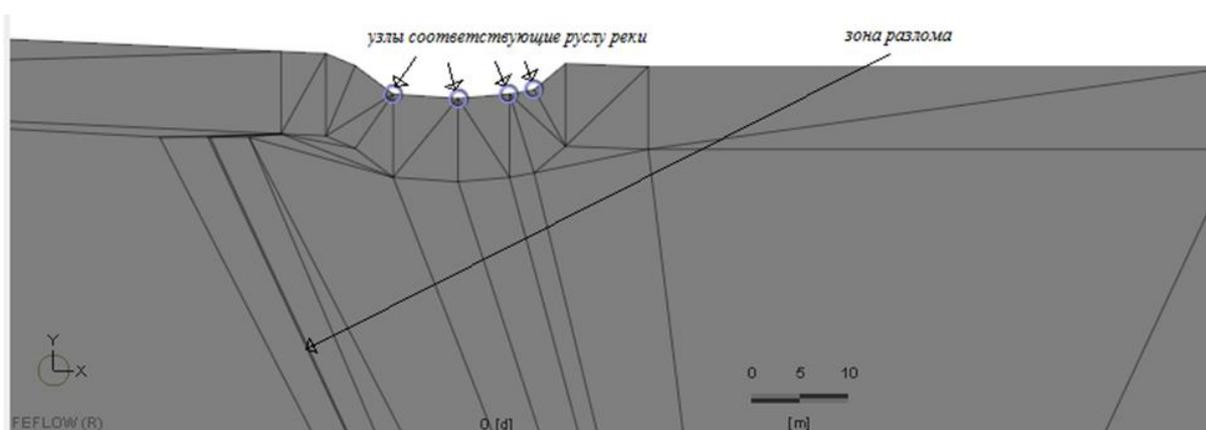


Рисунок 8.4. Подробная дискретизация вблизи реки и разрывного нарушения

Основным достоинством треугольной разбивки модели является то, что в даже очень сложной по геометрии модели разбивка производится очень легко и быстро.

Исходные данные модели

Геофильтрационные параметры

Во многих зарубежных работах исследователи пользуются понятием «коэффициент проницаемости» вместо «коэффициента фильтрации», поскольку данный параметр не зависит от гидродинамических свойств фильтрующей жидкости [Шестаков, 2009]. Так как в данной работе рассматриваются фильтрационные характеристики водовмещающих пород и разломной зоны, взятые из литературных источников, где оперируют значениями проницаемости, а в программном коде FEFLOW участвует коэффициент фильтрации, то для примерных оценок коэффициентов фильтрации следует

иметь представление, как данные две величины связаны между собой через плотность и вязкость [Шестаков, 2009] :

$$k = K\left(\frac{\mu}{\rho g}\right), \quad (45)$$

где k – проницаемость [м^2], K – коэффициент фильтрации [м/с], g – гравитационная постоянная $9,81$ [м/с^2], ρ – плотность флюида [кг/м^3], μ – 10^4 динамическая вязкость [$\text{Па}\cdot\text{с}$].

Плотность флюида является функцией температуры (T) и минерализации (M). Согласно [Stuyfzand, 1989] плотность определяется по следующей зависимости:

$$\rho(T, M) = 1000 + 805(M) - 6,5 \cdot 10^{-3}(T - 4 + 220(M))^2, \quad (46)$$

где T – температура в $^{\circ}\text{C}$, M – минерализация в кг/кг .

В работе [Batzle, Wang, 1992] изменение вязкости от (M) и (T) определяется следующим образом:

$$\mu(M, T) = (0,1 + 0,333(M) + (1,65 + 91,9(M)^3) \cdot \exp(-a)) \quad (47)$$

$$a = (0,42((M)^{0,8} - 0,17)^2 + 0,045) \cdot T^{0,8}, \quad (48)$$

где μ дана в сантипуазах.

Гидродинамические параметры пород взяты из литературных источников, которые дают представление о значениях коэффициентов фильтрации в схожих гидрогеологических условиях (Таблица 8.1) [Magri, 2016; Malkovsky, Magri, 2016; Альтовский, 1962].

Таблица 8.1

Физические свойства моделируемых областей

Описание	Блок	Коэффициент фильтрации $K(\text{м/сут})$	Теплопроводность λ	Пористость n
Верхняя зона повышенной трещиноватости	1	0,35	2,1	0,05
Зона разлома	2	20–0,001	1,1	0,1
Скальные породы	3	$3,5 \cdot 10^{-2}$ – $3,5 \cdot 10^{-5}$	2,4	0,02

Полиномиальное приближение используется для вычисления переменной вязкости жидкости μ^f и плотности ρ^f в диапазонах давления и температур области моделирования. Влияние минерализации не учитывается из-за низкого содержания растворенных солей, характерной для азотных терм, формирующихся в кристаллических массивах. Теплопроводность флюида λ^f и теплоемкость c^f являются постоянными величинами, заданными при стандартной температуре 20 $^{\circ}\text{C}$.

Продольная дисперсивность задавалась равной 5 м, поперечная – 0,5 м. Свойства флюида представлены в таблице 8.2.

Таблица 8.2

Свойства флюида моделируемой области

Свойства флюида	Значения
Теплопроводность λ^f (Вт/м/°С)	0,65
Объемная теплоемкость $\rho^f c^f$ (J/м ³ /°С)	$4,2 \cdot 10^6$
плотность флюида ρ^f (кг/м ³)	переменная
вязкость флюида μ^f (Па/с)	переменная
коэффициент теплового расширения β (°С ⁻¹)	переменная

Граничные условия

На верхней границе области моделирования, которая является свободной поверхностью грунтового водоносного горизонта, задается инфильтрационное питание, граничное условие (ГУ) второго рода. Величина инфильтрационного питания была оценена для соседнего района работ (Кимкан, Сутара), находящегося в 20 км южнее от исследуемого участка. Средняя величина инфильтрационного питания для проведения расчетов принята равной $W = 0,00037$ м/сут.

По днищу долины р. Кульдур задано ГУ первого рода с постоянным напором $H = \text{const} = 366$ м.

На нижней и боковых границах задано ГУ второго рода (являются непроницаемыми).

На верхней границе задана постоянная температура 0 °С, соответствующая среднегодовой температуре для поселка Кульдур. В узлах, где происходит разгрузка термальных вод, не задается граничное условие теплопередачи, что позволяет флюиду разгружаться с расчетной температурой. На нижней границе задавалась постоянный тепловой поток 65 мВт/м². Боковые границы термически изолированы, поскольку нет потока жидкости через границу и нет существенной разницы температур с обеих сторон модели. Температура может изменяться в зависимости от конвективного теплообмена через граничное условие Коши.

Источником питания термальных вод месторождения Кульдур являются атмосферные осадки, что подтверждается изотопией кислорода и водорода (см. главу 5, подглаву 5.4).

Разгрузка термальных вод происходит в р. Кульдур и через разломную зону термальной площадки.

Математическая постановка задачи.

Рассматриваемая задача может быть решена на основе совместного решения задачи фильтрации и теплопереноса.

Фильтрация подземных вод описывается законом Дарси, учитывающим зависимости плотности и вязкости от температуры [Шестаков, 1995]:

$$\mathbf{q} = -K \frac{\mu_0}{\mu} (\nabla H + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \nabla y), \quad (49)$$

$$H = \frac{P}{\rho_0 g} + y, \quad (50)$$

где H – напор воды в стандартных условиях, P – давление воды, ρ_0 и ρ – плотности воды в стандартных и пластовых условиях, μ_0 и μ – вязкость воды в стандартных и пластовых условиях, y – вертикальная координата относительно плоскости сравнения.

Уравнение неразрывности фильтрационного потока переменной плотности может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\partial \rho n}{\partial t} + \nabla \rho \mathbf{q} = \mathbf{0}, \quad (51)$$

где t – время, n – пористость.

Поток тепла при одновременном действии двух факторов теплопроводности и адвекции:

$$\mathbf{q}_h = -\lambda_b \nabla T + \mathbf{q} c \rho T, \quad (52)$$

где λ_b – теплопроводность фильтрующей среды, которая определяется теплопроводностью породы λ_s и воды λ_f как:

$$\lambda_b = n \lambda_f + (1 - n) \lambda_s, \quad (53)$$

где T – температура, c – теплоемкость воды.

Уравнение неразрывности теплого потока может быть представлено следующим образом:

$$-\nabla \mathbf{q}_h = \frac{\partial [\rho c n + c_s (1 - n) \rho_s] T}{\partial t}, \quad (54)$$

где c_s – теплоемкость, ρ_s – плотность породы.

Уравнение энергетического баланса переноса тепла с учетом конвекции и кондукции выглядит следующим образом:

$$[nc_f + (1 - n)c_s] \frac{\partial T}{\partial t} + c_f \left(q_x \frac{\partial T}{\partial x} + q_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (55)$$

На верхней границе для стационарной задачи граничное условие было задано 1-м типом ГУ – тип Дирихле, которое описывается уравнением [Diersch, 2014]:

$$h(x, t) = h_D(t) \quad \Gamma_1 \times t[t_0, \infty], \quad (56)$$

$$T(x, t) = T_D(t) \quad \Gamma_7 \times t[t_0, \infty], \quad (57)$$

где T_D – это заданные значения температуры на $\Gamma_7 \subset \Gamma$, h_D – заданное значение напора на $\Gamma_7 \subset \Gamma$. Также на верхней границе атмосферное питание задавалось через ГУ 2 типа – тип Неймана [Diersch, 2014]:

$$q_{nh} = -[k_r K f_\mu \cdot (\nabla h + \chi e)] \cdot n' = q_h(t) \quad \Gamma_2 \times t[t_0, \infty], \quad (58)$$

где n' – перпендикуляр, нормальный к границе $\Gamma_2 \subset \Gamma$, K – коэффициент фильтрации, χ – коэффициент плавучести, включающий влияние плотности жидкости, e – вектор гравитационной единицы, f_μ – температурный фактор, контролирующий коэффициент фильтрации и вязкость, h – гидравлический напор при ρ_0 .

$$f_\mu = \frac{\mu_0^f}{\mu^f(c, T)} \quad (59)$$

На нижней границе тепловой поток задавался через ГУ 2 типа – тип Неймана для 2D модели следующим образом [Diersch, 2014]:

$$q_{nT}(x, t) = \rho c (T - T_0) q_{nh} - (L \nabla T) \cdot n = q_T(t) \quad \Gamma_8 \times t[t_0, \infty], \quad (60)$$

где q_{nT} – это нормальный тепловой поток, проходящий через границу Γ_8 ; T_0 – базовая температура, q_{nT} и $q_T(t)$ – заданные тепловые потоки Неймана, L – тензор термогидродинамической дисперсии флюида.

Уравнение состояния, определяющее зависимость плотности воды от температуры:

$$\rho^f = \rho_0^f (1 - \alpha(T - T_0)), \quad (61)$$

где α – коэффициент теплового расширения, T_0 – температура в стандартных условиях.

Для решения данной задачи также важен возраст воды, который может быть найден из уравнения [Diersch, 2014]:

$$A = \frac{\int_0^\infty t C dt}{\int_0^\infty C dt}, \quad (62)$$

где t – это время, C – соответствующая концентрация трассера. Растворенная концентрация трассера должна удовлетворять закону сохранения массы, записанному в виде уравнения переноса адвекции-дисперсии:

$$n \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = \nabla \cdot (\nabla C \cdot D), \quad (63)$$

где n – пористость, v – вектор скорости Дарси, D – тензор гидродинамической дисперсии, который включает в себя молекулярную диффузию D_a , продольную и поперечную дисперсивность β_L, β_T . Умножив уравнение (1) на время и проинтегрировав от 0 до ∞ , а затем, подставив уравнение (2), можно получить следующее уравнение переноса:

$$q \cdot \nabla A - \nabla \cdot (D \cdot \nabla A) = n, \quad (64)$$

где A — возраст воды, D — тензор гидродинамической дисперсии.

8.3. Калибрация модели

Данные, полученные в ходе поисково-разведочных работ в 1960—1987-х годах, а также полевых работ 2015, 2018-2020 годах на Кульдурском месторождении, были использованы как основа для построения модели. Следующим шагом для уточнения концептуальной модели формирования была калибровка входных данных. В предыдущей главе была введена таблица с геофильтрационными параметрами, которые были использованы на начальных этапах построения модели.

В данной работе следует выделить несколько определенных направлений, которые были при калибрации:

- во-первых, производилась калибровка геофильтрационных свойств водовмещающих скальных пород – позднепалеозойских гранодиоритов ($\gamma \delta_2 C_{2-3t}$) без учета влияния разломной зоны;
- во-вторых, производилась калибровка геофильтрационных свойств разломной зоны, а также рассматривалось несколько вариантов с разными глубинами заложения разлома;

Калибровка геофильтрационных параметров водовмещающих пород

По результатам проведенного численного моделирования удалось установить приемлемые коэффициенты фильтрации для скального малопроницаемого массива гранодиоритов с помощью ручной калибровки.

Для ручной калибровки коэффициента фильтрации был выбран диапазон от $3,5 \times 10^{-2}$ м/сут до $3,5 \times 10^{-5}$ м/сут. На рисунке 8.5 представлены графики распределения напоров при разных фильтрационных параметрах массива. По этим данным можно отметить, что структура потока подземных вод в значительной степени контролируется питанием на водоразделах и разгрузкой в реку (Рисунок 8.5).

В процессе решения поставленной задачи было установлено, что фильтрационные параметры слабопроницаемого массива скальных пород напрямую влияют на период

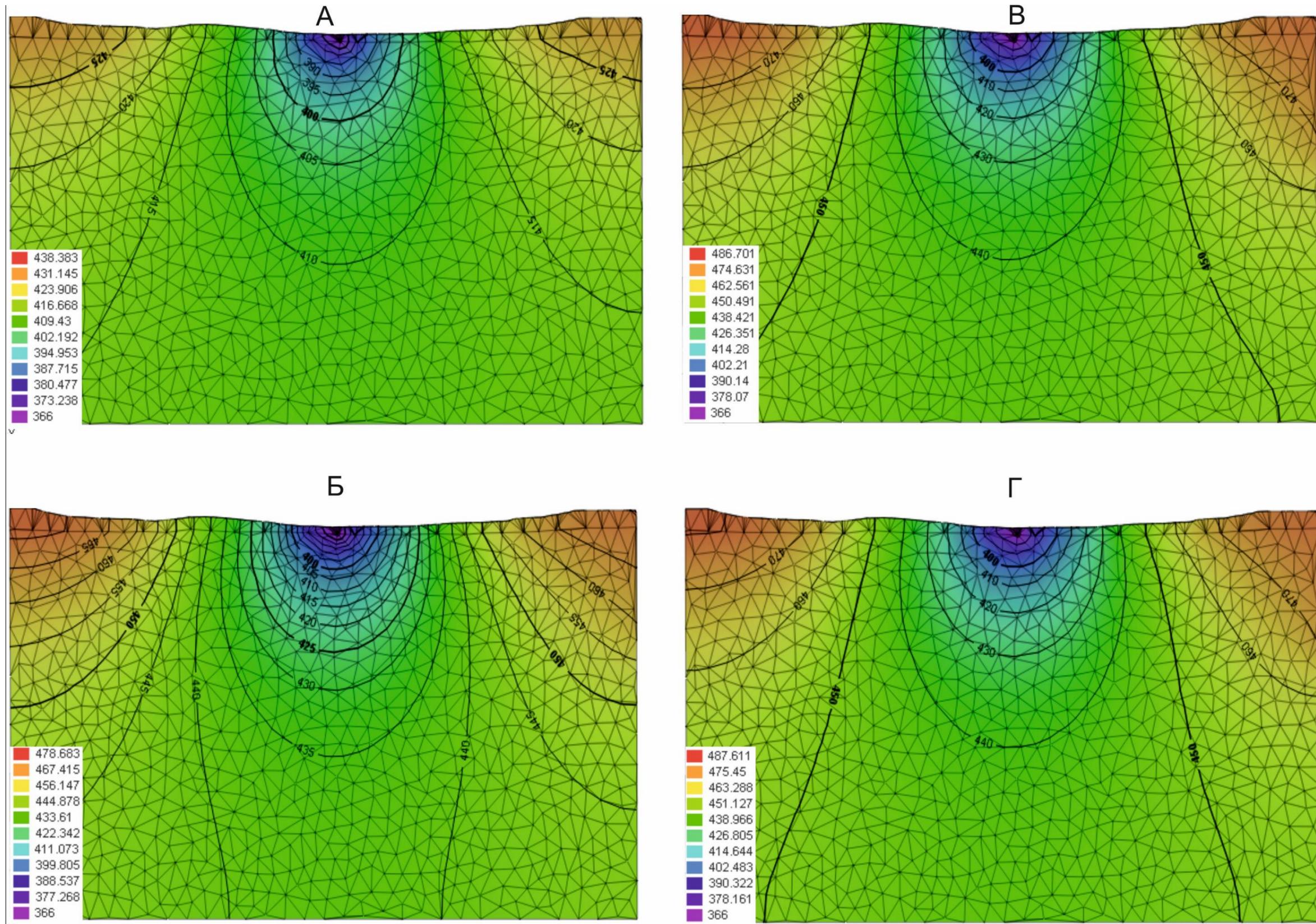


Рисунок 8.5. Характер распределения напоров (H, м) при коэффициентах фильтрации: А) 3.5×10^{-2} м/сут; Б) 3.5×10^{-3} м/сут; В) 3.5×10^{-4} м/сут; Г) 3.5×10^{-5} м/сут

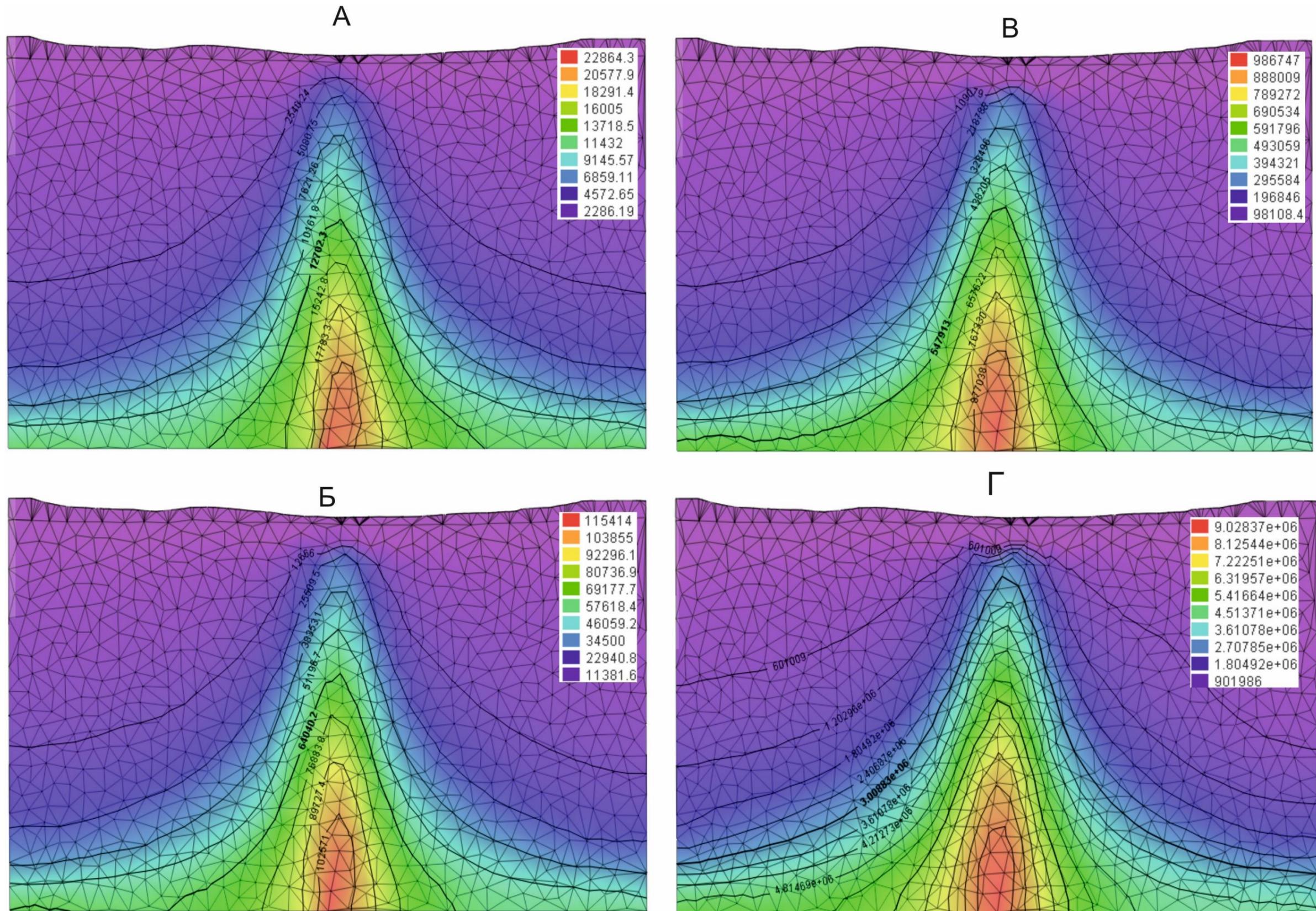


Рисунок 8.6. Карта распределения изохрон (в годах) при коэффициентах фильтрации: А) 3.5×10^{-2} м/сут; Б) 3.5×10^{-3} м/сут; В) 3.5×10^{-4} м/сут; Г) 3.5×10^{-5} м/сут

циркуляции термальных вод, что вполне естественно: при уменьшении коэффициентов фильтрации от $3,5 \times 10^{-2}$ м/сут до $3,5 \times 10^{-5}$ м/сут происходит изменение диапазона возраста на несколько порядков (Рисунок 8.6). Вероятный возраст подземных вод в зоне разгрузки может иметь следующий разброс значений: от 1 369 лет при коэффициенте фильтрации $3,5 \times 10^{-2}$ м/сут, 7 528 лет при $3,5 \times 10^{-3}$ м/сут, 65 195 лет при $3,5 \times 10^{-4}$ м/сут и до 601 009 лет при $3,5 \times 10^{-5}$ м/сут соответственно. Принимая во внимание полученные результаты по оценкам времени циркуляции по изотопу ^4He можно сделать заключение, что наиболее приемлемым в данном случае является коэффициент фильтрации $3,5 \times 10^{-4}$ м/сут с диапазоном возраста от 65 195 до 986 747 лет.

В ходе сравнения температурных режимов массива скальных пород при моделировании с учетом разных коэффициентов фильтрации следует отметить несколько важных моментов. Во-первых, при увеличении коэффициента фильтрации изменяется характер распределения температурного поля – происходит формирование 2-х конвективных ячеек в массиве водовмещающих пород. При минимальных коэффициентах фильтрации (10^{-4} – 10^{-5} м/сут) отмечается равномерное распределение температур с глубиной с учетом геотермического градиента для данной территории. Во-вторых, при высоких коэффициентах фильтрации ($3,5 \times 10^{-2}$ м/сут) температура на нижней границе составляет 103°C , в то время как при $3,5 \times 10^{-4}$ м/сут 170°C .

Известно, что основным фактором, контролирующим тепловое поле, является структурный фактор. Сущность его заключается в рефракции стационарного теплового потока вследствие сложной геометрии и контрастных (а также анизотропных) теплофизических свойств природных объектов [Хуторской, 1982]. В зависимости от геологической обстановки этими факторами может быть пликативная и дизъюнктивная тектоника, обуславливающая геометрию разреза; резкие или постепенные изменения структуры, текстуры, вещественного состава пород, определяющие теплофизические свойства. Все эти структурно-геологические неоднородности оказывают существенное влияние на тепловое поле верхних горизонтов литосферы.

На первых этапах построения и калибровки модели рассматривался однородный по вертикале разрез без учета разломной зоны, что должно определять нормальное распределение температур с увеличением по глубине. Так при среднем геотермическом градиенте для данного района в 26 – $27^\circ\text{C}/\text{км}$ средняя температура на глубине 6 – $6,8$ км должна быть районе 156 – 180°C , в то время как при коэффициенте фильтрации $3,5 \times 10^{-2}$ м/сут максимальная температура на глубине в $6,8$ км достигает 103°C (Рисунок 8.7). При последовательной ручной калибровке теоретической модели формирования термальных вод (до значений коэффициента фильтрации $3,5 \times 10^{-4}$ м/сут) температура на нижней границе модели составила 170°C . При уменьшении на

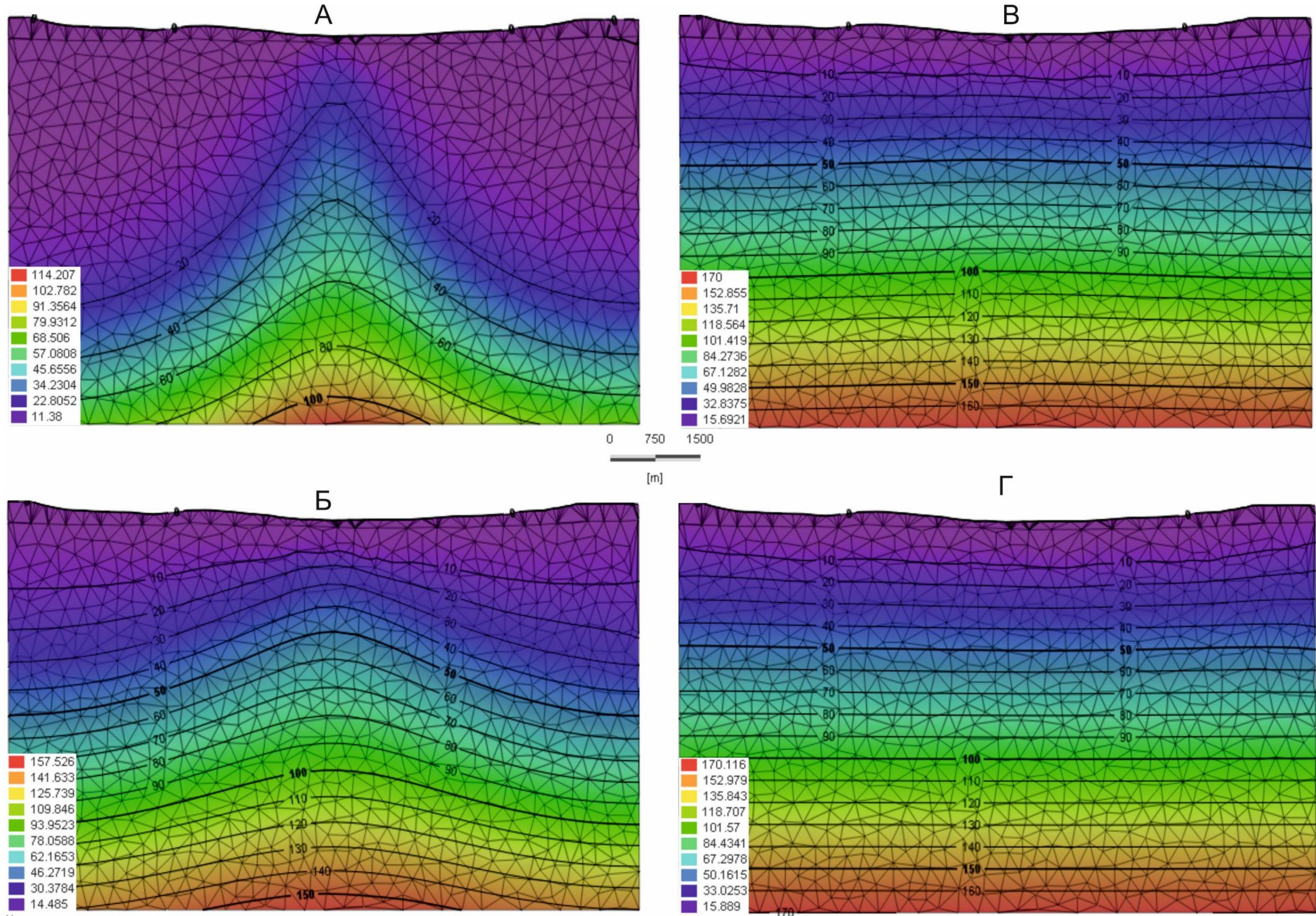


Рисунок 8.7. Распределение изотерм при учете разных коэффициентов фильтрации слабопроницаемых гранитов и гранодиоритов: А) 3.5×10^{-2} м/сут; Б) 3.5×10^{-3} м/сут; В) 3.5×10^{-4} м/сут; Г) 3.5×10^{-5} м/сут

порядок K до $3,5 \times 10^{-5}$ м/сут температура изменилась на нижней границе всего на 1°C и составила 171°C , а диапазон по времени увеличился на несколько порядков.

Однако нарушение нормального геотермического градиента может происходить за счет движения подземных вод [Хуторской, 1982]. Искажение теплового поля может возникнуть в том случае, когда вектор скорости движения подземных вод не ортогонален вектору геотермического градиента. При достаточно больших коэффициентах фильтрации конвективная составляющая теплового потока, связанная с движением подземных вод, иногда может быть соизмерима с величиной кондуктивной составляющей теплового потока. В результате чего могут сформироваться конвективные ячейки. В нескольких исследованиях [Smith, Chapman, 1983; Forster, Smith, 1989; Manning, 1999; Saar, 2011], утверждается, что для наблюдения конвективной составляющей и возникающих в результате геотермических возмущений требуются минимальные проницаемости приблизительно $5 \times 10^{-17} < k_{\min} < 10^{-15}$ м². Исходя из соотношения проницаемости и коэффициента фильтрации, данный диапазон составляет, примерно, $10^{-3} - 10^{-5}$ м/сут. Проницаемость ниже k_{\min} , как правило, приводит к тому, что в системах преобладает теплопроводность, что исключает инверсию температурных полей для моделей потока подземных вод, что можно наглядно увидеть на рисунке 8.7 (в, г).

Исходя из полученных результатов, для последующего анализа схемы циркуляции термальных вод на месторождении Кульдур для слабопроницаемых скальных пород Пионерского массива был выбран коэффициент фильтрации 10^{-4} м/сут.

Калибрация геофильтрационных параметров и глубины заложения разломной зоны

Следующий этап данной работы – установление коэффициента фильтрации разломной зоны и изучение влияния фильтрационных свойств разломной зоны на циркуляцию термальных вод и температуру выхода терм. Беря во внимание результаты исследований зарубежных коллег по данной тематике, было установлено, что на температуры разгрузки непосредственно влияют фильтрационные свойства разломной зоны, глубина заложения разлома и его конфигурация [Zhenjiao, 2018]. Поэтому в результате моделирования с учетом разломной зоны было проработано несколько возможных вариантов:

- однородная по коэффициенту фильтрации зона разлома;
- распределение коэффициента фильтрации по разломной зоне, исходя из экспериментальных и теоретических данных [Manning, 1999; Shmonov, 2003; Ingebritsen, 2010].

Так как на исследуемом объекте нет необходимых геофизических и геологических данных, с помощью которых можно было бы судить о глубине заложения разлома и его структуре, то было принято решение несколько упростить задачу и опираться на фильтрационные характеристики разрывного нарушения, а также попытаться выяснить

возможную глубину заложения дизъюнктивного нарушения. Рассматривалось 3 варианта заложения разрывного нарушения:

1. Глубина заложения не превышает 2 км;
2. Глубина заложения разломной зоны практически равна глубине проникновения термальных вод на месторождении Кульдур и не превышает 4,5 км;
3. Глубина заложения разлома сопоставима с мощностью модели и составляет 6,8 км.

Коэффициент фильтрации разломной зоны. На первом этапе была проведена работа по калибровке модели с однородной зоной разлома по коэффициенту фильтрации. В данной постановке рассматривалась модель, где заложение разломной зоны сопоставимо с мощностью разреза – 6,8 км. В процессе ручной калибровки брался диапазон значений коэффициента фильтрации, соответствующий скальным породам малотрещиноватым (1–10 м/сут) и слаботрещиноватым (0,1–1 м/сут) [Альтовский, 1962].

В ходе решения поставленной задачи были получены следующие результаты: во-первых, схема с учетом разлома показывает, что разрывное нарушение способствует миграции вод большего возраста к земной поверхности; во-вторых, характер распределения напоров и структуру потока при увеличении коэффициента фильтрации регулирует в большей мере зона разлома, а не разница напоров (Рисунок 8.8); в-третьих, температура на нижней границе модели увеличивается до 205 °С (при 0,1 м/сут), до 263 °С (при 1 м/сут), до 279 °С (при 10 м/сут), что связано с подтягиванием флюида с более глубоких горизонтов земной коры (Рисунок 8.9); в-четвертых, общий возраст термальных вод при увеличении коэффициента фильтрации (Рисунок 8.10) снизился на порядок: при 0,1 м/сут диапазон возраста составляет от 76 435 до 780 836 лет

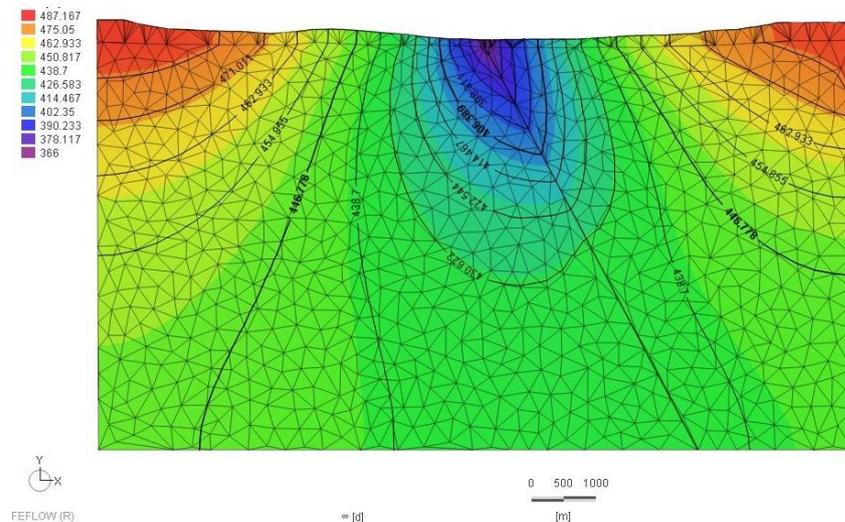


Рисунок 8.8 Характер распределения напоров (Н, м) с учетом однородной зоны разлома с коэффициентом фильтрации 0,1 м/сут

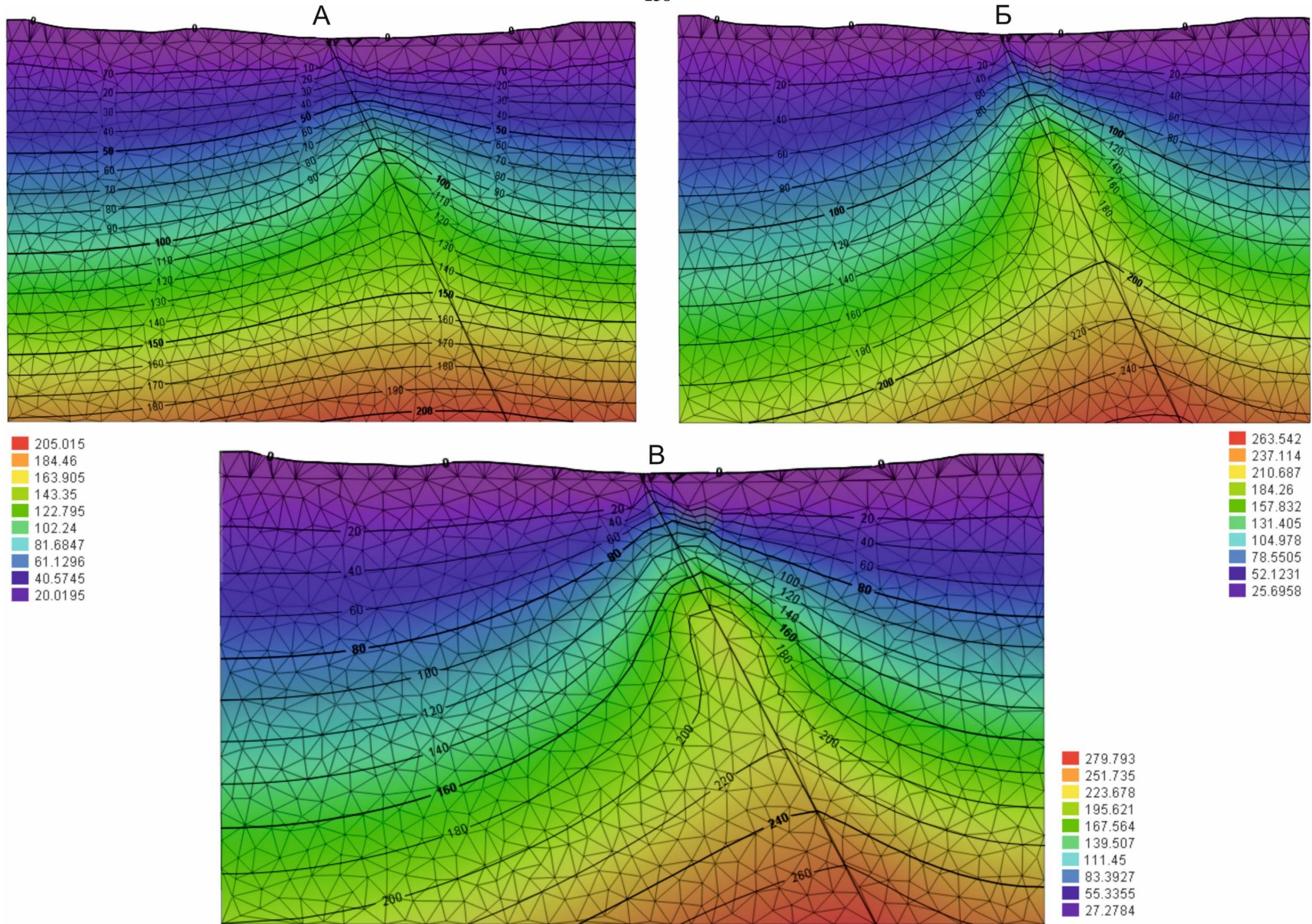
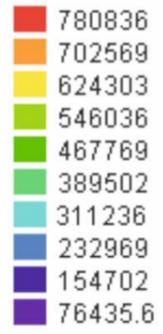
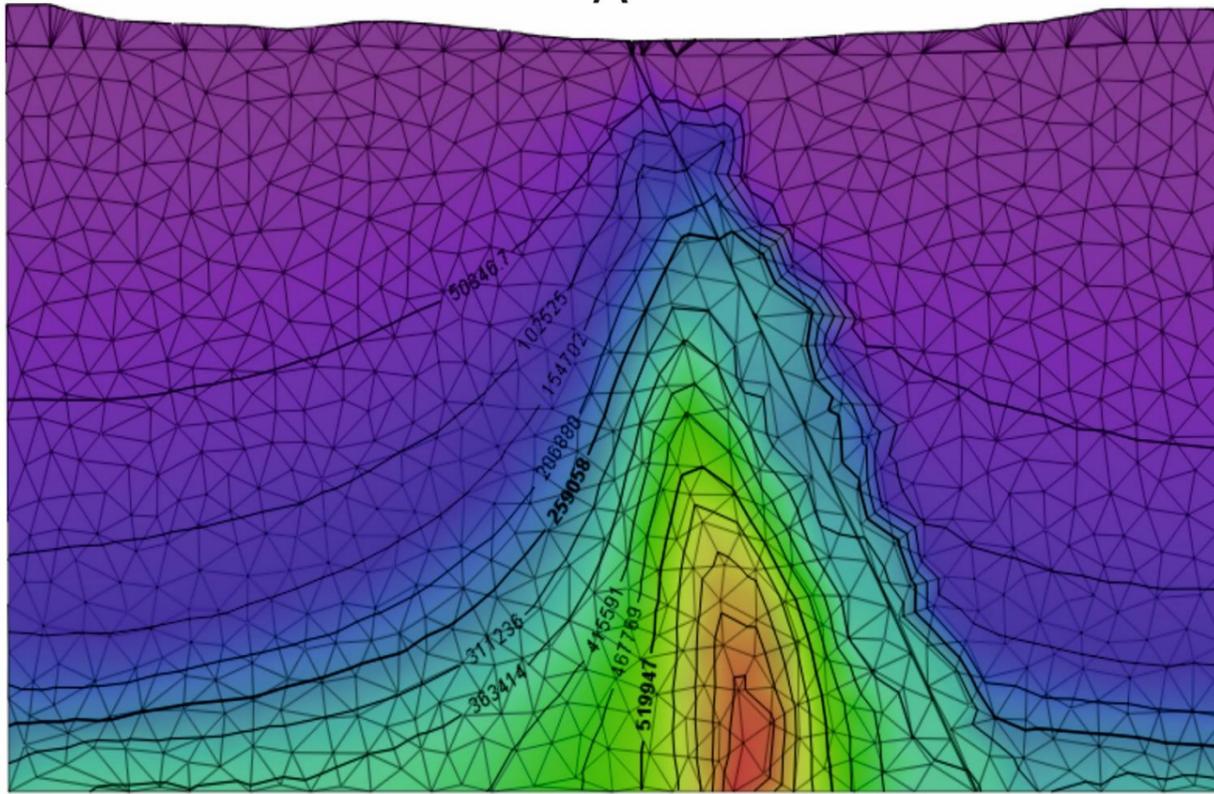
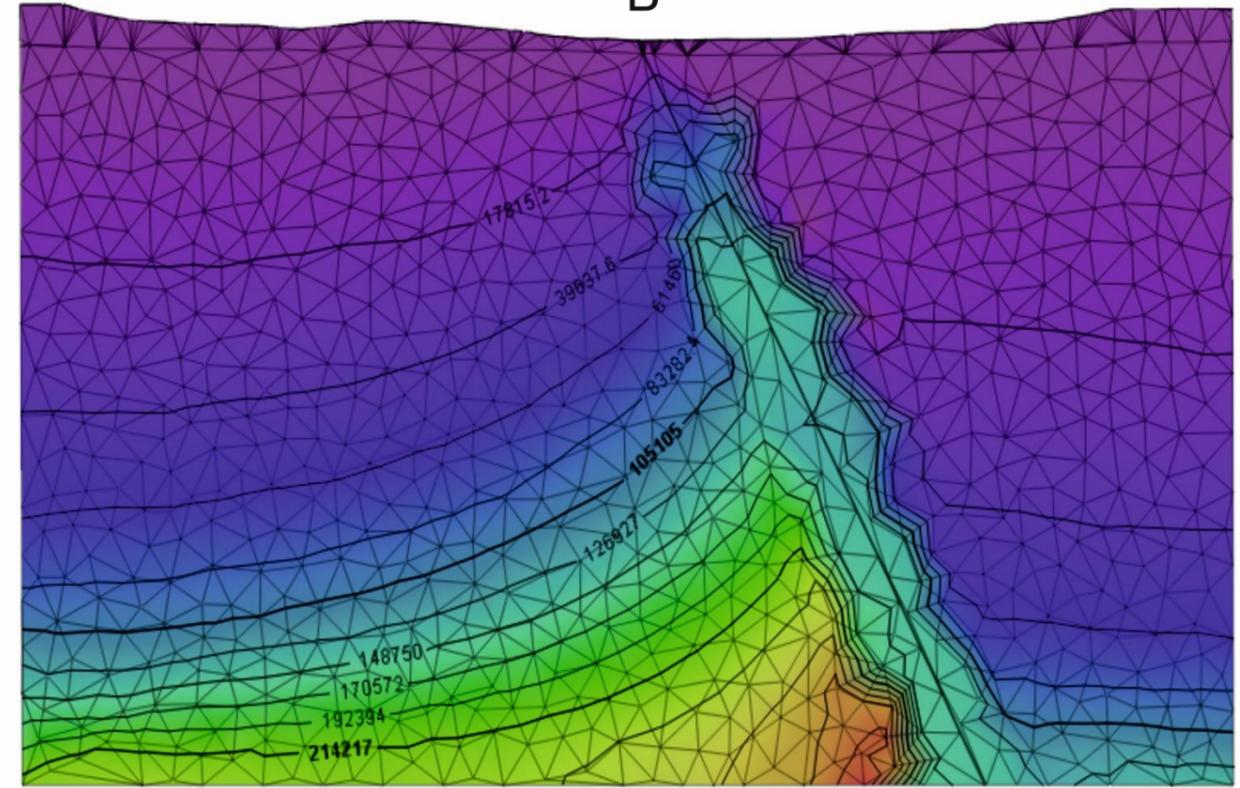


Рисунок 8.9. Температурное поле 2D модели с учетом разломной зоны при коэффициенте фильтрации: А) 0.1 м/сут; Б) 1 м/сут; в) 10 м/сут.

А



Б



В

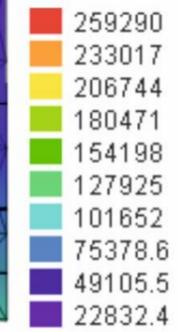
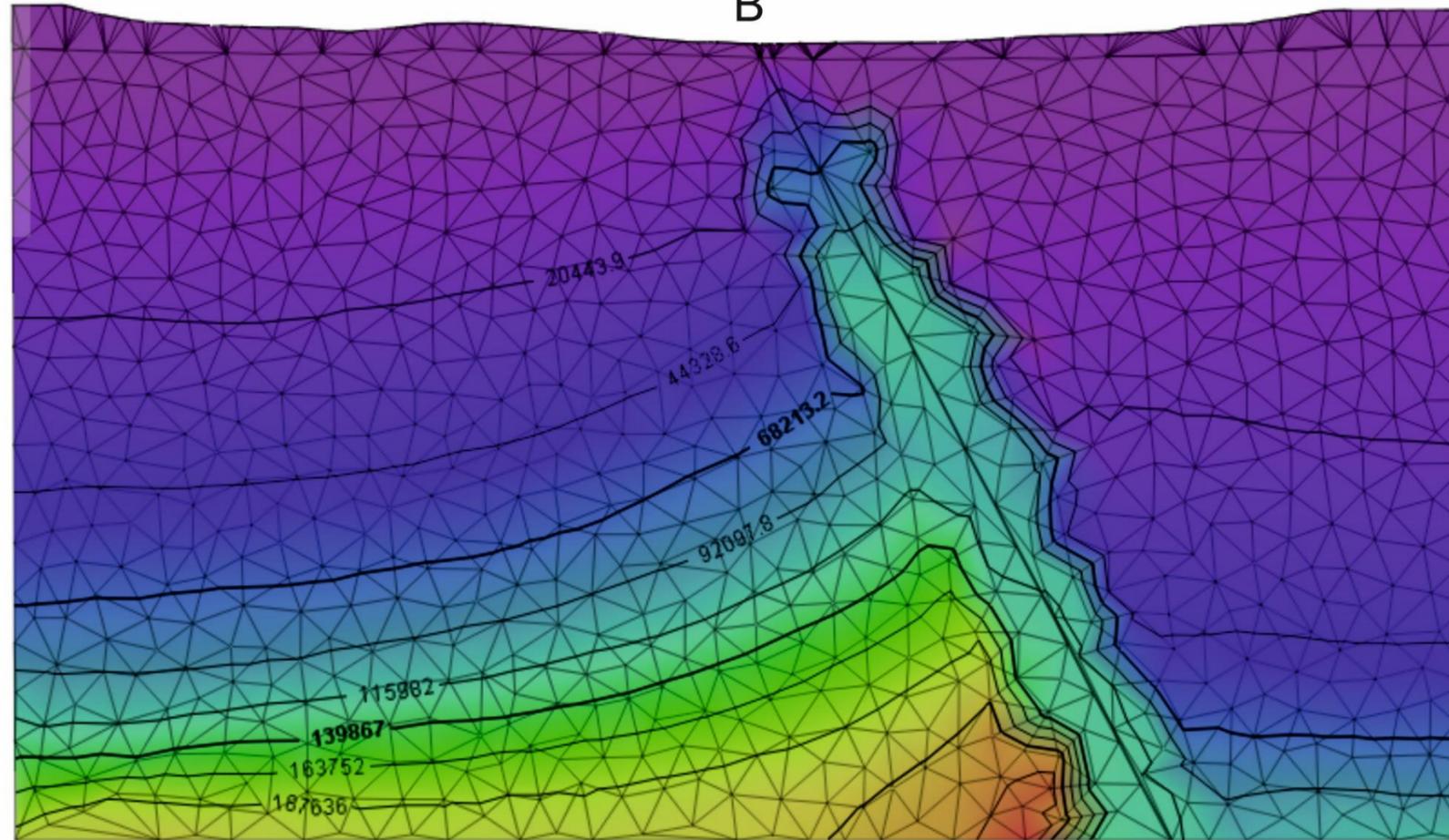


Рисунок 8.10. Карта распределения изохрон (в годах) при коэффициенте фильтрации разломной зоны: А) 0.1 м/сут; Б) 1 м/сут; в) 10 м/сут

лет, при 1 м/сут - от 28 726 до 323 329 лет, при 10 м/сут - от 22 832 до 259 290 лет; в-пятых, при использовании однородной схемы разрывного нарушения температура выхода термальных вод максимально достигает всего 10-15 °С вместо 72-73 °С.

В ходе калибровки модели с учетом однородного коэффициента фильтрации разломной зоны, не удалось достигнуть приемлемых температур в зоне разгрузки термальных вод месторождения Кульдур. Беря во внимание исследование, касающиеся влияния свойств разломной зоны [Zhenjiao, 2018] на температуры выхода термальных вод, было принято решение охарактеризовать разломную зону по коэффициенту фильтрации с учетом теоретических данных распределения фильтрационных свойств с глубиной [Ingebritsen, 2010]. Для проверки данного предположения была также выбрана модель с разломной зоной, проходящей через весь массив скальных пород до глубины 6,8 км.

Коэффициент фильтрации на всем протяжении разломной зоны изменяется от 20 м/сут в зоне экзогенной терциноватости до 0,01 м/сут. Также несколько уточнило значения температур внесение дополнительных зон возле разлома с низкими фильтрационными свойствами по данным 3-х профилей ВЭЗ, проведенного в 60-х годах прошлого столетия [Сидоров, 1963]. По результатам определения кажущегося сопротивления были установлены зоны с повышенными сопротивлениями, также при бурении был обнаружен на территории Термальной площадки керн с залеченными трещинами кальцитом и кварцем. В данной зоне коэффициент фильтрации колеблется в диапазоне от 0.01 м/сут до 0.001 м/сут (Рисунок 8.11).

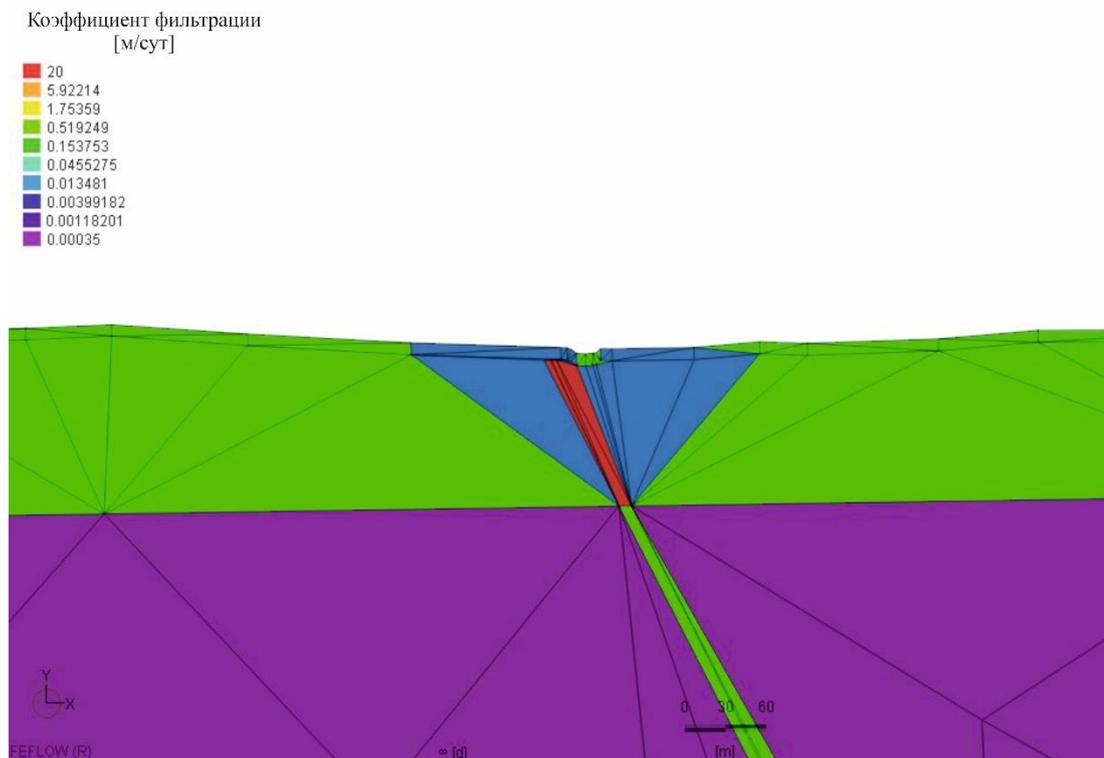


Рисунок 8.11. Диапазоны коэффициента фильтрации разлома в пределах зоны разгрузки

По результатам проведенной ручной калибровки удалось добиться некоторых результатов:

- во-первых, температура разгрузки составила больше ~ 80 °С (Рисунок 8.12), а фактическая температура терм на месторождении не превышает 70–72 °С;
- во-вторых, температура на нижней границе модели составила 238 °С (Рисунок 8.12). Такие температуры на глубине 6–6,8 км не связаны с большим значением теплового потока q мВт/м² или аномальными значениями вертикального температурного градиента или анизотропностью теплофизических свойств исследуемых пород. Скорее, полученное распределение температур связано с поступлением через разломную зону, которая, по сути, является проводником, флюида с большей температурой, создавая тем самым значительную разницу температур и образуя две достаточно большие конвекционные ячейки;
- в-третьих, диапазон по времени при неоднородной разломной зоне составил от 18 529 лет до 250 828 лет. К зоне разгрузки подходят термальные воды с возрастом от 13 689 до 54 758 лет (Рисунок 8.13). Полученные значения возраста вкладываются в диапазон по времени, который был получен по данным ⁴He (~50-170 тыс. лет).

Проделанная работа еще раз доказывает, что определяющим фактором для формирования температурного режима термальных вод являются фильтрационные параметры разрывного нарушения, а также, возможно, глубина заложения разлома. Так как в модели с разломной зоной, рассекающей массив на глубину 6,8 км, температуры выхода оказались выше наблюдаемых на месторождении Кульдур на 12–15 °С, то был проверен еще один фактор, который мог непосредственно оказывать влияние на температуру разгрузки.

Глубина заложения разломной зоны. Чтобы проверить данное предположение, было построено еще две модели, с разными уровнями заложения разломов: в первом варианте глубина не более 2 км, а во втором не более 4,5 км. Характер распределения коэффициента фильтрации по разломной зоне был аналогичен модели с разломной зоной, проходящей по всему разрезу.

Для начала рассматривалась модель с разломом глубиной не более 2 км. В ходе проведенного моделирования удалось установить, что характер распределения температур в модели аналогичен модели без учета разлома. Температура на нижней границе модели с разломом составляет 179 °С, в то время как на модели без разлома 170 °С. Небольшие возмущения прослеживаются только по изотерме в 20 °С, в остальном можно отметить нормальное распределение температур в разрезе (Рисунок 8.14). Температура на выходе в зоне

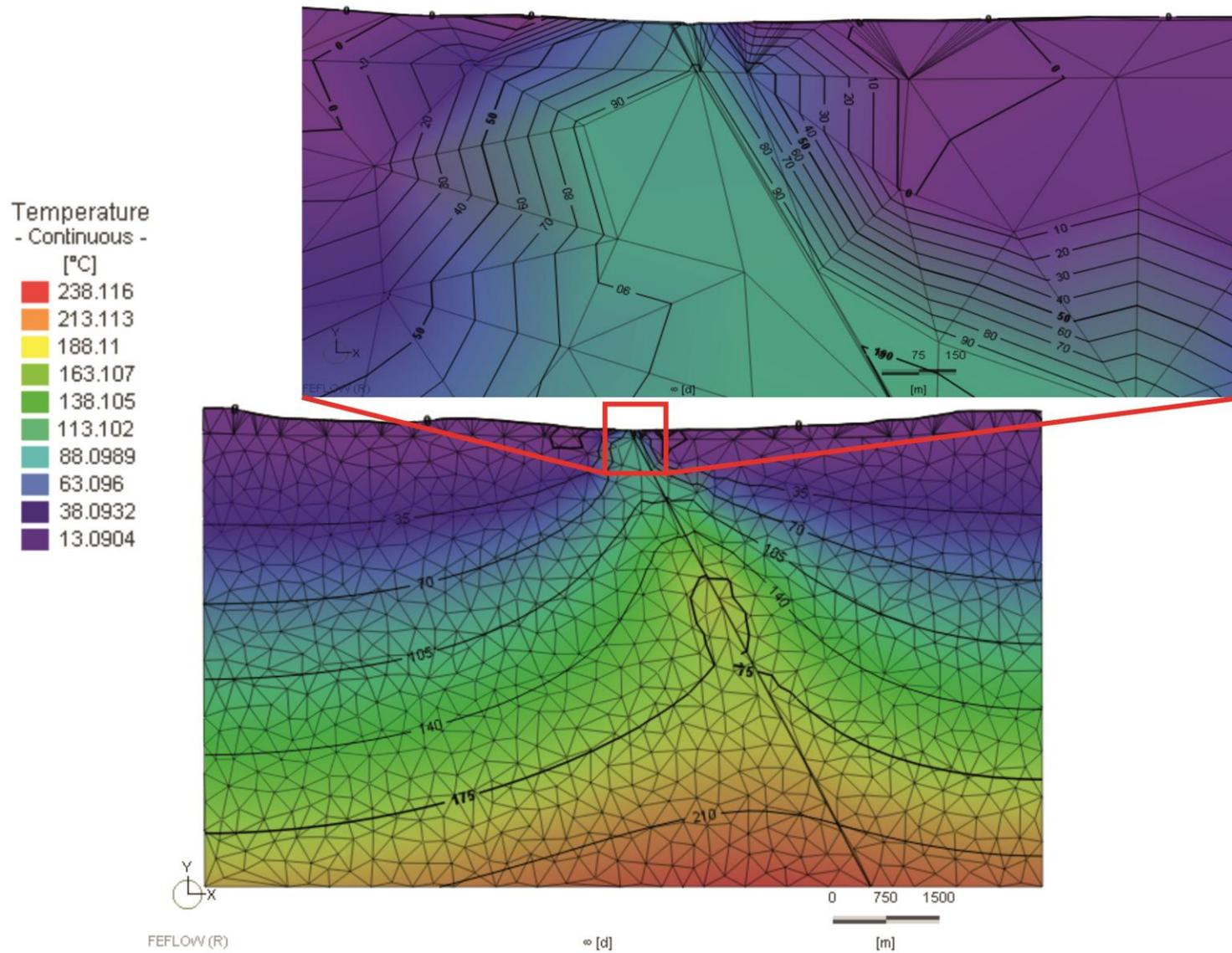


Рисунок 8.12. Распределение температур с учетом неоднородной разломной зоны по коэффициенту фильтрации при заложении разлома на глубину 6.8 км

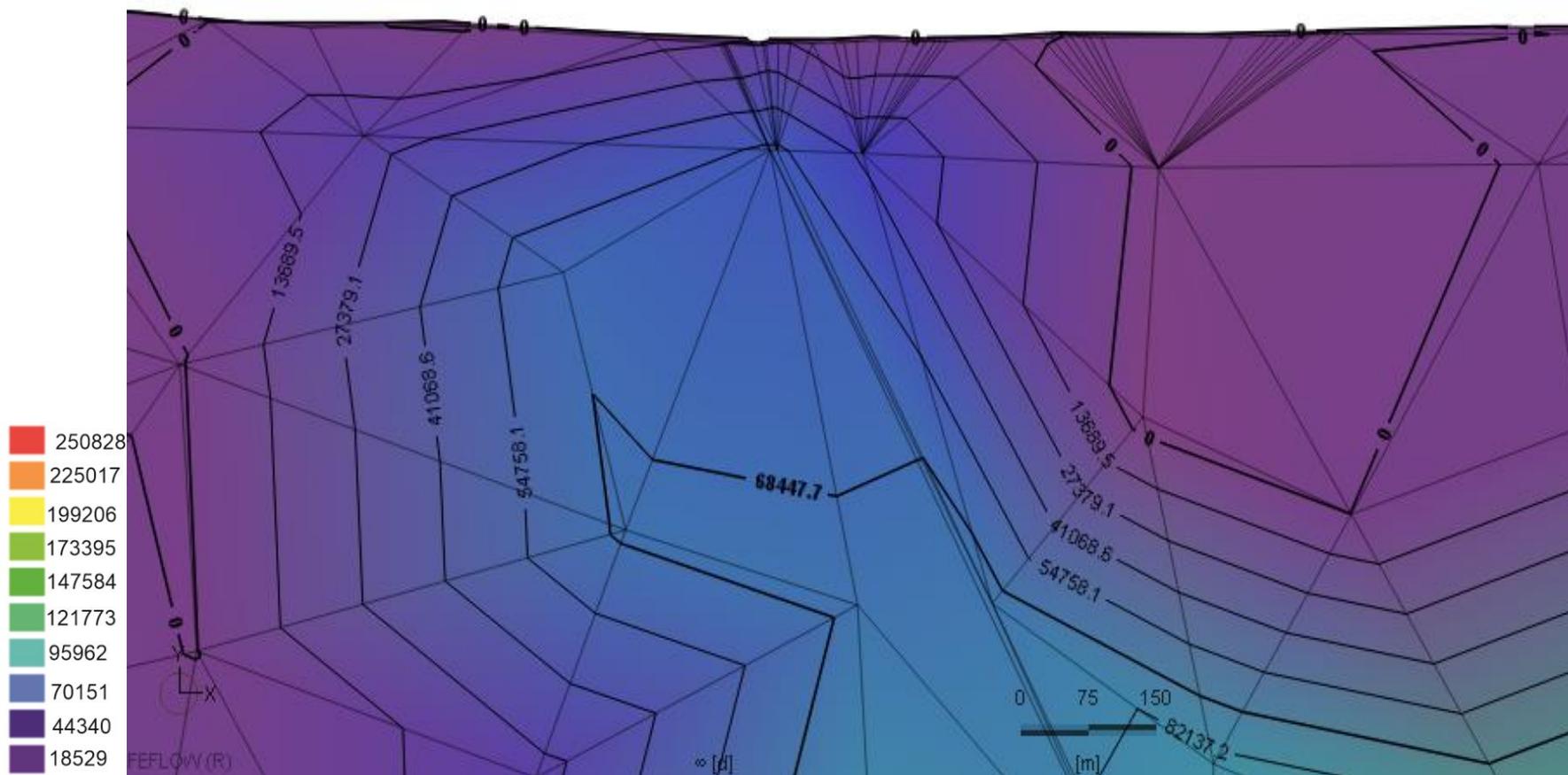


Рисунок 8.13. Диапазон значений возраст термальных вод в зоне разгрузки

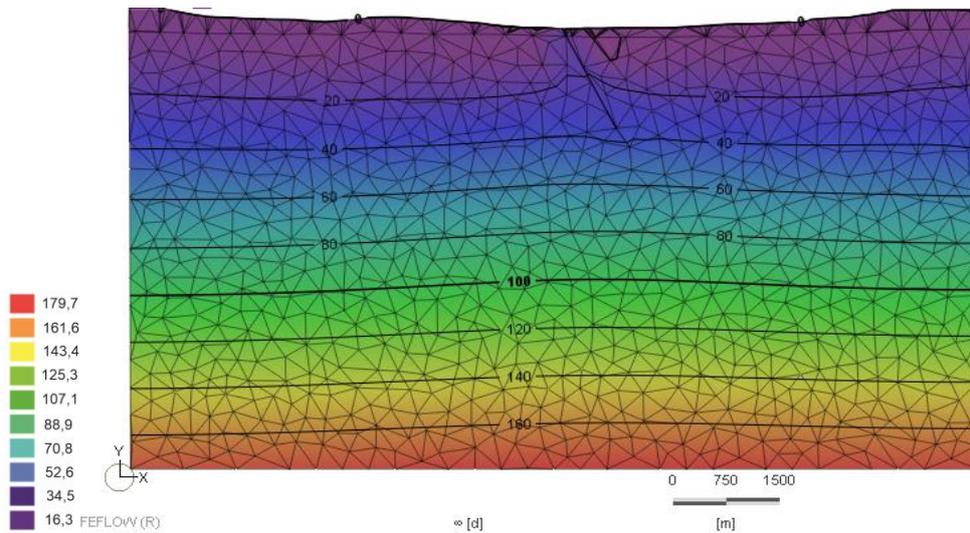


Рисунок 8.14. Температурное поле с учетом неоднородной разломной зоны по коэффициенту фильтрации при заложении разлома на глубину 2 км.

разгрузки не превышает 10-11 °С, что не соответствует действительности в 70-72 °С. Диапазон по времени с учетом неоднородной зоны разлома неглубокого заложения увеличился, примерно, в 2.5 раза по сравнению с моделью «сквозного» разлома и составляет от 56 026 лет до 624 048 лет. Средний возраст термальных вод, подходящих к зоне разгрузки (при решении в стационарном режиме) составляет не более 27 379 лет (Рисунок 8.15).

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что дизъюнктивное нарушение глубиной заложения в 2 км и меньше не формирует конвективную ячейку, способствующую миграции более высокотемпературного флюида из нижних частей земной коры к поверхности.

Вторая модель строилась исходя из возможного расположения разлома, примерно, на глубинах, соответствующих глубинам формирования азотных терм на Кульдурском месторождении, рассчитанным по данным геотермометров – от 4,8 км до 5,1 км. Средняя глубина заложения разлома составляет 4,5 км – немного меньше, чем значения, полученные по геотермометрам.

В данной модели отмечается уменьшение значений возраста по сравнению с предыдущей примерно в 1,5 раза.

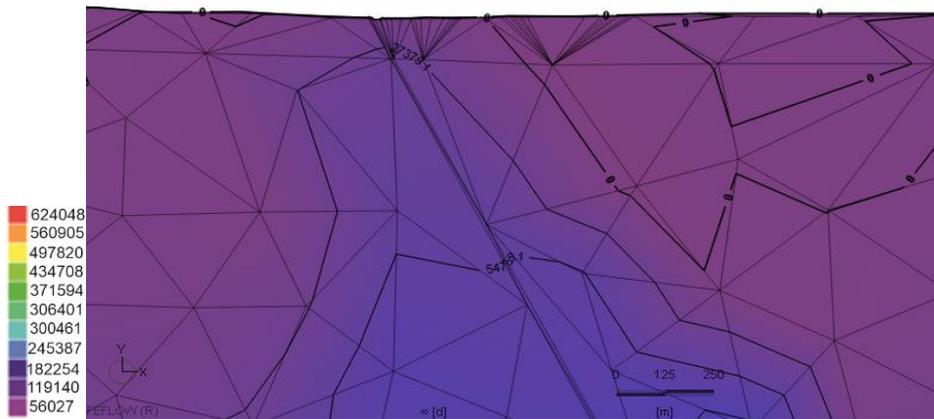


Рисунок 8.15. Диапазон значений возраста термальных вод в зоне разгрузки

Диапазон по возрасту составляет от 31 798 до 366 997 лет соответственно. В зоне разгрузки возраст термальных вод может иметь некоторый разброс: от 27 379 лет до 82 137 лет (Рисунок 8.16). Полученный диапазон по возрасту несколько больше, чем в модели с разломом с глубиной заложения 6.8 км. Данный факт вполне логичен, так как зона разлома непосредственно влияет на период водообмена, хотя и в меньшей степени, по сравнению с массивом водовмещающих пород.

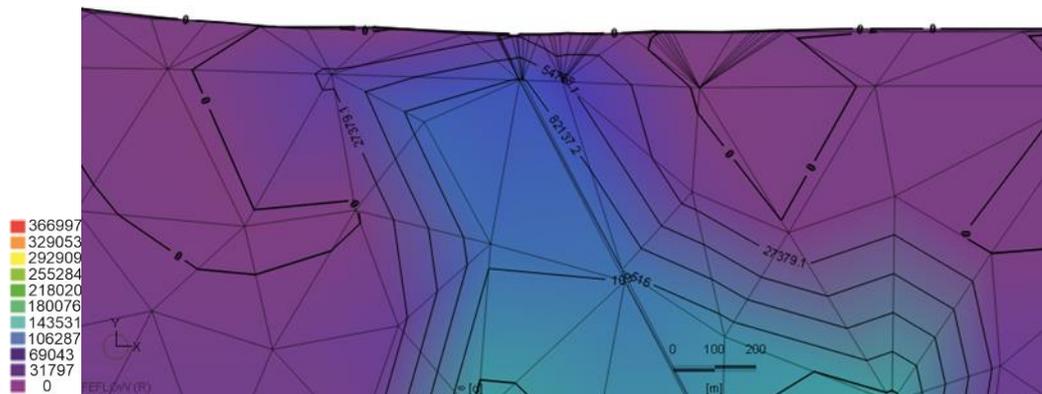


Рисунок 8.16. Диапазон значений возраста термальных вод в зоне разгрузки

Также следует обратить внимание на характер распределения температур (Рисунок 8.17). Температура на нижней границе модели составляет 220 °С.

В разрезе выделяются две конвективные ячейки, четко оконтуренные до глубин, примерно, 5,3–5,5 км. Данные значения совпадают с глубинами формирования азотных терм, рассчитанные с помощью Na-K геотермометра. Также следует обратить внимание, что температура в зоне разгрузки соответствует натурным данным. Исходя из исторических фактов разведки месторождения, необходимо сказать, что до 1927 года, то есть до бурения скважин, на месторождении средняя температура выходов на Термальной площадке составляла 30–50 °С, что в принципе можно увидеть на модели (Рисунок 8.17). Позже скважинами была вскрыта жила термальных вод с температурами в 70–72 °С.

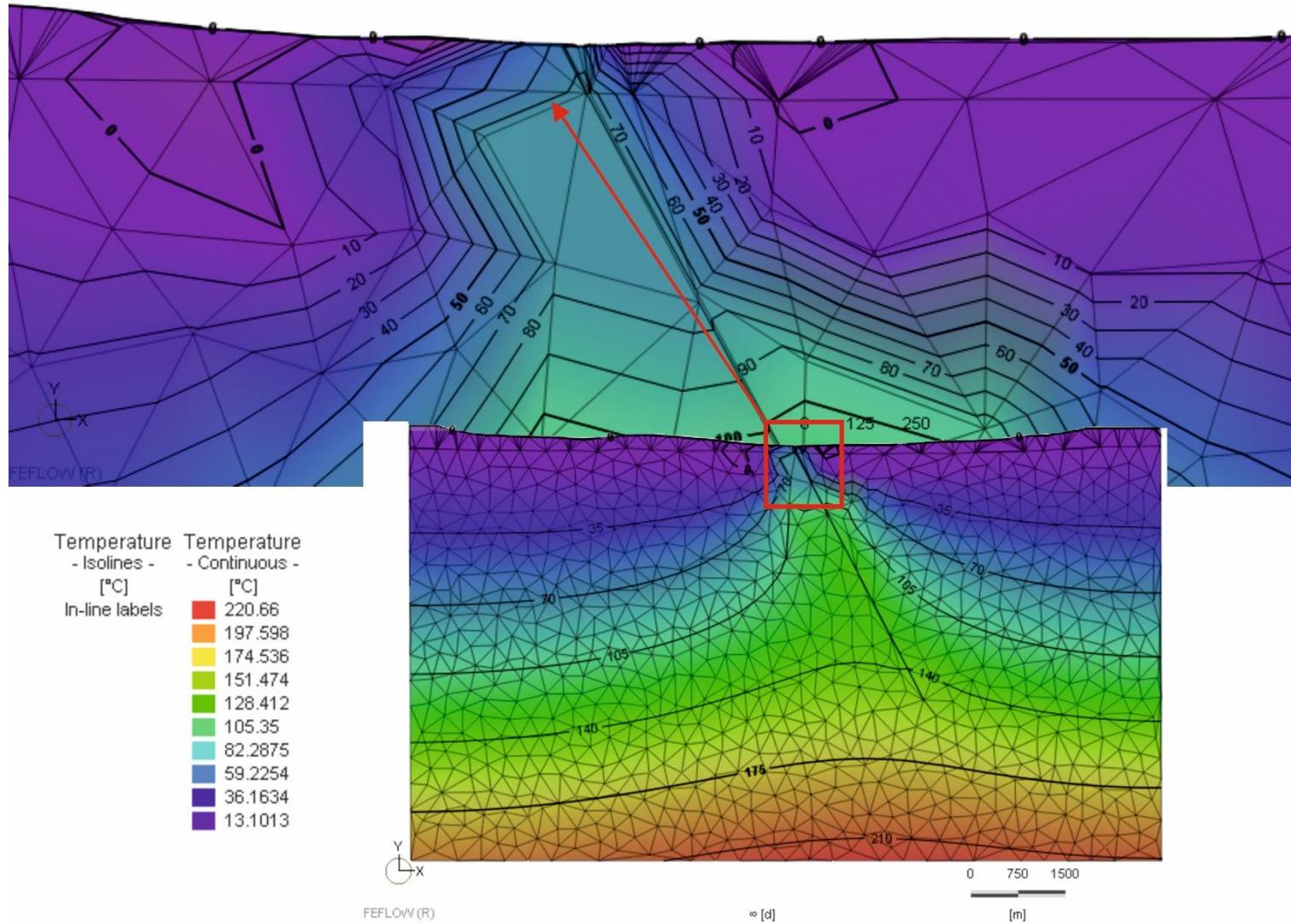


Рисунок 8.17. Температурное поле с учетом неоднородной разломной зоны по коэффициенту фильтрации при заложении разлома на глубину 4.5 км.

Таким образом, в ходе рассмотрения нескольких вариантов формирования термальных вод на месторождении Кульдур можно прийти к важному заключению. Формирование термальных вод начинается с атмосферных осадков, что подтверждается данными изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$. Инфильтрационное питание, поступающее на водоразделах на высоте 800 – 1042 м и бортах долины р. Кульдр, распределяется в вертикальном разрезе и образует нисходящие потоки, погружающиеся на глубины до 5 км и нагревающиеся до 130 – 140 °С. Далее благодаря сочетаниям фильтрационных параметров дизъюнктивного нарушения и глубине заложения разломной зоны, соответствующей ~4.5 км, термальные воды мигрируют по разлому к зоне разгрузки и днищу долины р. Кульдур с температурой на выходе ~70 °С. Поток подземных вод в естественных условиях имеет пространственную структуру, близкую к плоско-профильной. Период водообмена термальных вод на Кульдурском месторождении находится в диапазоне от 27 379 до 82 137 лет.

Заключение

На северо-западе ЕАО в зонах проявления глубинных разломов в Пионерском массиве гранитов формируются азотные термальные воды. Месторождение Кульдур, как и большинство термопроявлений, непосредственно связано с разломной зоной – Меридиональным разломом, который протягивается вдоль долины реки Кульдур. Установлено, что в районе исследования развиты слабоминерализованные (300-400 мг/л) щелочные азотные термы, по химическому составу – $\text{HCO}_3\text{-Na}$, с высокими концентрациями SiO_2 , F, Mo, W, Al. На месторождении присутствует температурная зональность: максимальные температуры 71–73 °С в центральной зоне и 55–64 °С в промежуточной зоне, 25 °С на периферии. Каких либо отличительных особенностей в формировании химического состава термальных вод по выделенным зонам не выявлено, что подтверждает единые условия формирования.

В составе газовой фазы преобладает N_2 (более 95–98 %), остальные компоненты, например, He, Ne, Ar, CO_2 представлены как сопутствующие и не превышают от общего объема более 3–5 %. Изотопные исследования газового состава позволили более подробно рассмотреть условия формирования азотных терм в кристаллических массивах. Так, анализируя полученные значения $\delta^{13}\text{C}$ в газовой фазе термальных вод, был установлен источник CO_2 , связанный с органическим веществом. Значения $\delta^{15}\text{N}$ позволили установить атмосферно-коровый генезис основного компонента газовой фазы в термальных водах месторождения Кульдур. Основным источником поступления гелия в термальные воды месторождения Кульдур являются реакции радиоактивного распада элементов U-Th ряда в гранитах (90% гелия имеет коровый генезис).

По происхождению термальные воды являются метеорными. Положение областей питания подземных вод приурочено к отрогам хр. Малого Хингана на высоте (абс. отметки над уровнем моря) 800–1100 м. Азотные термальные воды формируются в условиях низкими значениями теплового потока (~60–65 мВт/м²) при температурах 130–140 °С на глубине 4-5 км. Высокие температуры разгрузки термальных вод, достигающие до 72 °С, в условиях отсутствия аномальных значений теплового потока Q, обусловлены уникальным для данного месторождения сочетанием фильтрационными параметрами кристаллического массива и дизъюнктивного нарушения, а также глубиной заложения разлома. Температура азотных терм в области разгрузки непосредственно зависит от фильтрационных параметров и глубины заложения разломной зоны, которая на месторождении не превышает 4,5 км. Коэффициент фильтрации слабопроницаемого массива, совместно с выводящей зоной разлома, контролируют характер циркуляции термальных вод, обуславливают время и пути миграции этих вод на земную поверхность. Возраст термальных вод по данным моделирования в зоне разгрузки

составляет от 27 379 до 82 137 лет, что хорошо коррелируется с результатами датирования по изотопу ^4He (53 651–172 756 лет).

Список литературы

1. Адилов, В.Б. Азотные слабоминерализованные термальные воды России / В.Б. Адилов, Н.В. Львова, Е.Ю. Морозова, В.В. Ряженков // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2019. – Т. 96. – № 5. – С. 66-71.
2. Албагачиева, В.А. Условия формирования источников типа акротерм в северном Забайкалье / Валентина Андреевна Албагачиева. – М. : Недраб 1965. – 79.
3. Альтовский, М.Е. Справочник гидрогеолога // М.: Госгеолтехиздат. 1962. С.124.
4. Барабанов, Л.Н. Азотные термы СССР / Л.Н. Барабанов, В.Н. Дислер. – М.: Геоминвод, 1968. – 120 с.
5. Басков, Е.А. Гидротермы Земли / Е.А. Басков, С.Н. Суриков. – Л.: Недра, 1989. – 243 с.
6. Бено, Г. Физика земных недр / Гутенберг Бено. Пер. с англ. О. И. Силаевой и О. Г. Шаминой ; Под ред. [и с предисл.] Ю. В. Ризниченко. - Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. - 263 с.
7. Богатков, Н.М. Кульдурские термы / Николай Михайлович Богатков // Советская геология. – 1962. – № 8. – С. 157-161.
8. Ботт, М. Внутреннее строение Земли / Мартин Ботт. Перевод с англ. Ю. С. Доброхотова ; Под ред. Е. Ф. Саваренского. - Москва : Мир, 1974. - 373 с.
9. Вах, Е.А. Геохимия и распределение редкоземельных элементов в подземных водах и водовмещающих породах Фадеевского месторождения минеральных вод / Е.А. Вах, Н.А. Харитонова // Региональная геология и металлогения. – 2010. – № 43. – С. 106-113.
10. Вах, Е.А. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья / Е.А. Вах, Н.А. Харитонова, А.С. Вах // Вестник Дальневосточного отделения РАН. – 2013. – № 2. – С. 90-97.
11. Галимов, Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода / Э.М. Галимов. М.: Недра, 1968 – 226 с.
12. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.
13. ГОСТ 4386-89 «ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Методы определения массовой концентрации фтора». – Издательство стандартов, 1990, 11 с.
14. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 (недействующий) «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». – Научно-техническое управление Госстандарта России от 7 июля 2000 г. N 183-ст., 28 с.
15. ГОСТ Р 54316-2011 «ВОДЫ МИНЕРЕЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПИТЬЕВЫЕ. Общие технические условия». – Стандартиформ, 2011, 70 с.
16. Гудков, А.В. Тритий-Гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) / А.В. Гудков, И.Л. Каменский, Г.С. Мелихова, В.И. Скиба, И.В. Токарев, И.Н. Толстихин // Геохимия. – 2014. – № 7. – С. 646–653.
17. Демонова, А.Ю. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) / А.Ю. Демонова, Н.А. Харитонова, А.В. Корзун, А.И. Сардоров, Г.А. Челноков // Вестник Московского университета. – 2017. – №5. – С. 77-84.
18. Демонова, А.Ю. Микрокомпонентный состав низкоминерализованных терм Гиссарского хребта (Памиро-Алайская горная система) / А.Ю. Демонова, Н.А. Харитонова, И.В. Брагин,

- Г.А. Челноков, И.А. Тарасенко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 9. С. 7-20.
19. Добкин, С.Н. Объяснительная записка. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000 (издание второе). Серия Буреинская, лист М-52-XXX / С.Н. Дробкин, Б.А. Новоселов, А.М. Бородин, В.Т. Грачева // СПб., 1999. 122 с.
 20. Добкин, С.Н. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000 (издание второе). Серия Буреинская, лист М-52-XXX / карта составлена в ФГУГГП «Хабаровскгеология». Карта рекомендована к изданию НРС МПР РФ 12 апреля 2000 г.
 21. Дубинина, А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / Александра Владимировна Дубинина. М: Недра, 2004. – 430 с.
 22. Дубинина, Е.О. Стабильные изотопы легких элементов в процессах контаминации и взаимодействия флюид-порода / диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук: 25.00.09 // Елена Олеговна Дубинина. – Москва, 2013. – 407 с.
 23. Замана, Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья / Леонид Васильевич Замана // Геология и геофизика. – 2000 б. – Т. 41. – № 11. – С. 1575-1581.
 24. Замана, Л.В. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) / Л.В. Замана, Ш.А. Аскараров // Вестник Бурятского гос. ун-та. Сер. Химия. Физика. Вып. 3. – 2010. – С. 8-12
 25. Замана, Л. В. Физико-химические характеристики азотных термальных источников бассейна р. Кыра (Юго-Восточное Забайкалье) / Л. В. Замана, Ш. А. Аскараров // Ученые записки ЗабГГПУ им. Н. Г. Чернышевского. – 2011а. – № 1. – С. 173–178.
 26. Замана, Л. В. Дейтерий и кислород-18 воды азотных терм Баунтовской группы // Вестник Бурятского Государственного Университета. – 2011б. № 3. С. 87-90.
 27. Замана, Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с позиции взаимодействия в системе вода-порода / Леонид Васильевич Замана // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 442. – № 1. – С. 102-106.
 28. Зиппа, Е.В. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров // Е.В. Зиппа, Н.В. Гусева, Ч. Сунь, Г. Чень // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 10. – С. 52-57.
 29. Иванов, В.В. Классификация подземных минеральных вод / В. В. Иванов, Г. А. Невраев. - Москва : Недра, 1964. - 168 с.
 30. Иванов, О. Л. Бальнеотерапия в реабилитации больных псориазом и атопическим дерматитом / О. Л. Иванов, А. А. Халдин, Т. Б. Косцова, Д. В. Баскакова // Рос. журн. кожи и венер. болезней. — 2007. — № 4. — С. 21—25.
 31. Иванов, Е.М. Наружное применение минеральных вод / Е.М. Иванов, В.В. Кнышова // Физиотерапия и курортология / Под ред. В. М. Боголюбова. — М.: БИНОМ, 2008. — Кн. 1. — С. 70—84
 32. Историко-географический атлас Еврейской автономной области / отв. ред. Е.Я. Фрисман, А.А. Сурнин. Биробиджан: Комитет образования ЕАО, 2006. 44 с.
 33. Калитина, Е.Г. Распространение бактерий различных эколого-трофических групп в подземных термальных водах Кульдурского месторождения (Дальний Восток России) / Е.Г. Калитина, Н.А. Харитоновна, Е.А. Вах // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 5. – С. 351-360.
 34. Карта теплового потока территории СССР и сопредельных районов. Карта глубинных температур территории СССР и сопредельных районов [Карты] / спец. содерж. разработ. Геол.

- ин-том АН СССР; гл. ред. Я.Б. Смирнов; сост. и подгот. к печати ПКО "Картография" ГУГК в 1977 г.; ред. Б.С. Кротков, В.Н. Трифонова. - Испр. в 1980 г. - Москва : ГУГК, 1980.
35. Киреева, Т.А. Нефтегазопромысловая гидрогеохимия / Татьяна Алексеевна Киреева // учебное пособие; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет. – Москва : Макс пресс, 2017. – 221 с.
 36. Киреева, Т.А. Химический состав и условия формирования некоторых термальных источников Таджикистана / Т.А. Киреева, Ф.С. Салихов, А.Ю. Бычков, Н.А. Харитонова // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – №3. – С.1-12.
 37. Компаниченко, В.Н. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля / В.Н. Компаниченко, В.А. Потурай, В.Л. Рапопорт // Региональные проблемы. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
 38. Компаниченко, В.Н. Гидрогеохимическая зональность и эволюция состава Кульдурских терм (Дальний Восток) / В.Н. Компаниченко, В.А. Потурай // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкриология. – 2015а. – № 6. С. 521-534.
 39. Компаниченко, В.Н. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения (Дальний Восток России) / В.Н. Компаниченко, В.А. Потурай // Тихоокеанская Геология. – 2015б. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
 40. Кошельков, А.М. Отчет: Особенности гидрохимических условий и химический состав пресных подземных вод окрестностей пос. Кульдур. Биробиджан-Кульдур, 2007. – 11 с. (Неопубликованные материалы).
 41. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М. : ЦентрЛитНефтеГаз. – 2012. – 672 с.
 42. Кулаков, В.В. Отчет по мониторингу и эксплуатационной разведке Кульдурского месторождения термальных подземных вод с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2010г. Кн. 1. Хабаровск-Кульдур, 2010. – 120 с. (Неопубликованные материалы).
 43. Кулаков, В.В. Геохимия подземных вод Приамурья / Валерий Викторович Кулаков. – Хабаровск : ИВЭП ДВО РАН, 2011. – 254 с.
 44. Кулаков, В.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья / В.В. Кулаков, С.В. Сидоренко. –Хабаровск: Изд-во ДВГМУ, 2017. – 474 с.
 45. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его оформления / В.Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
 46. Ломоносов, И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны / И.С. Ломоносов. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
 47. Лямина, Л.А. Концептуальная модель формирования азотных термальных вод в кристаллических массивах пород (на примере месторождения Кульдур) / Л.А. Лямина, Н.А. Харитонова, А.В. Расторгуев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – №2. – С. 78-90.
 48. Магницкий, В.А. Внутреннее строение и физика Земли / Владимир Александрович Магницкий. Москва : Недра, 1965. - 379 с.
 49. Макеров, Я.А. Минеральные источники Дальневосточного края. Вест. ДВ филиала АН СССР, №28 (1). Владивосток, Дальгиз. – 1938. – С.3 – 36.
 50. Малов, А.И. Радиоуглеродное датирование подземных вод Северо-Двинской впадины / А.И. Малов, М.В. Гонтарев, Х.А. Арсланов, Ф.Е. Максимов, А.Ю. Петров // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. Ун-та. Сер.:Естеств. Науки. – 2016. – №4. – С. 5-16.
 51. Мамырин, Б.А. Изотопы гелия в природе / Б.А. Мамырин, И.Н. Толстихин. – Москва : Энергоиздат, 1981. – 222 с.

52. Медицинская реабилитация / Под ред. В. М. Боголюбова. — Кн. 1. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: БИНОМ, 2010. — 416 с.
53. Некипелова, А.В. Реабилитация больных хроническими дерматозами азотно-кремнистыми термальными водами / А. В. Некипелова, В. Г. Власов, Т. Г. Лунёва // Вестник Волгоградского государственного медицинского университета. — 2015. — № 1(53). — С. 130-132.
54. Некипелова, А.В. Комплексная терапия больных псориазом азотно-кремнистыми термальными водами в сочетании с грязелечением / А. В. Некипелова, В. Г. Власов // Вестник последипломного медицинского образования. — 2016. — № 3.— С. 25-30.
55. Никифорова, Т.И. Искусственные кремнисто-углекислые ванны в реабилитации и вторичной профилактике больных артериальной гипертонией, ассоциированной с ишемической болезнью сердца / Т.И. Никифорова, Т.А. Князева // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. — 2012. — № 5. — С. 11-15
56. Овчинников, А.М. Минеральные воды / А.М Овчинников. 2 изд. М. : ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ. — 1963. — 672 с.
57. Павлов, С.Х. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода-гранит» / С.Х. Павлов, К.В. Чудненко // Геохимия. — 2013. — № 12. — С. 1090-1104.
58. Петров, Е.С. Климат Хабаровского края и Еврейской автономной области / Е.С. Петров, П.В. Новороцкий, В.Т. Леншин. Владивосток; Хабаровск: Дальнаука, 2000. 174 с.
59. Перчук, А.Л. Основы петрологии магматических и метаморфических пород / А.Л. Перчук, О.Г. Сафонов, Л.В. Сазанов, П.Л. Тихомиров, П.Ю. Плечов, М.Ю. Шур. М. : КДУ; Университетская книга. — 2015. — 472 с.
60. Пиннекер, Е.В. Изотопные исследования минеральных вод Монголии / Е.В. Пиннекер, Б.И. Писарский, С.Е. Павлов, В.С. Лепин // Геология и геофизика. — 1995. — Т. 36 (1). — С. 94-102.
61. Плюснин, А.М. Ресурсы, химический и изотопный состав азотных термальных вод Байкальского рифта / А.М. Плюснин, М.К. Чернявский, Е.Г. Перязев, И.В. Звонцов // Кайнозойский континентальный рифтогенез: материалы симп., посвящ. памяти Н.А. Логачева. — Иркутск. — 2010. — Т. 2. — С. 32-36.
62. Плюснин, А.М. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюснин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // Геология и геофизика.— 2013. — Т. 54. — № 5. — С. 647- 664.
63. Поляк, Б.Г. Изотопный состав гелия и тепловой поток — геохимический и геофизический аспекты тектоногенеза / Б.Г. Поляк, И.Н. Толстихин, В.П. Якуцени // Геотектоника. — 1979. — № 5. — С. 3-23.
64. Поляк, Б.Г. Изотопы гелия во флюидах Байкальской рифтовой зоны / Б.Г. Поляк, Э.М. Прасолов, И.Н. Толстихин, С.В. Козловцева, В.И. Кононов, М.Д. Хуторской // Изв. АН СССР. — 1992. — № 10. — С. 18-33.
65. Поляк, Б.Г. Изотопы гелия в подземных флюидах Байкальского рифта и его обрамления / Борис Григорьевич Поляк // Российский журнал наук о Земле. — 2000. — Т. 2. — № 2. — С. 109-133.
66. Посохов, Е.В. Термальные источники Восточного Казахстана / Ефим Васильевич Посохов. Акад. Наук Казах ССР. Ин-т геол. Наук.— Алма-Ата : Акад. Наук Казах. ССР, 1947 — 141 с.
67. Потурай, В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России / Валерий Алексеевич Потурай // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2013. — № 1. — С. 169-181.

68. Потурай, В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России / Валерий Алексеевич Потурай // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 109-119.
69. Расторгуев, А.В. Информационный отчет по научно-исследовательской работе: ”Разработка геофильтрационной модели месторождения для выполнения проектных работ по объекту «Сутарское месторождение железистых кварцитов». Договор от 15.07.2020 № 218-06-20/КСГОК, МГУ, Москва, 2021.
70. РД 52.24.433-2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде жедтой формы молибдодкремниевой кислоты (с Поправкой N 1). – М. : Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Росгидромет. - Ростов-на-Дону: Росгидромет; ФБГУ "ГХИ". – 2018. – 25 с.
71. Рычкова, К.М. Тепловой поток территории Тувы по изотопно-гелиевым и геотермическим данным / автореферат на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.10 // Клара Могушевна Рычкова. – Новосибирск, 2009. – 18 с.
72. Савченко, В.П. К вопросу о геохимии гелия. – В кн.: Природные газы. Л. – М., ОНТИ, 1935. сб. 9.
73. Сидоров, В.Е. Сводный отчет о результатах гидрогеологических работ по разведке и каптажу термальных вод курорта «Кульдур» с подсчетом запасов на апрель 1963 г. Том 1. Москва–Кульдур, 1963. – 142 с. (Неопубликованные материалы).
74. Скублов, С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах / С.Г. Скублов. СПб. : Наука, 2005. – 147 с.
75. Стейси, Ф.Д. Физика Земли / Фрэнк Д. Стейси. Пер. с англ. А. А. Гвоздева и Д. М. Печерского ; Под ред. В. Н. Жаркова. - Москва : Мир, 1972. - 342 с.
76. Таран, Ю.А. Геохимия геотермальных газов. / Юрий Александрович Таран. М. : Наука, 1988. – 167 с.
77. Тейлор, С.Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция / С.Р., Тейлор, С.М. Мак-Леннан. М.: Мир, 1988. – 384 с.
78. Улащик, В.С. Физиотерапия. Универсальная медицинская энциклопедия / Владимир Сергеевич Улащик. Мн.: Книжный Дом. – 2008. – 640 с.
79. Федоровский, А.С. Закономерности пространственного распределения атмосферных осадков на юге Дальнего Востока / // Гидрометеорологические исследования на юге Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 3–12.
80. Ферронский, В.И. Космогенные изотопы гидросферы / В.И. Ферронский, В.А. Поляков, В.В. Романов. М. : Наука. 1984. – 268 с.
81. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы Земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
82. Харитонова, Н.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России / Н.А. Харитонова, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Е.А. Вах // Тихоокеанская геология. – 2012. – Т.31. – № 2. – С. 75-86.
83. Харитонова, Н.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования / Н.А. Харитонова, Е.А. Вах // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 396. – С. 232-244.
84. Харитонова, Н.А. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) / Н.А. Харитонова, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т.35. – № 2. – С. 68-83.

85. Харитонов, Н.А. Химический и изотопный состав азотных термальных вод месторождения Кульдур (ЕАО, Россия) / Н.А. Харитонов, Л.А. Лямина, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, А.А. Карабцов, И.А. Тарасенко, Х. Накамура, Х. Ивамори // Вестник Московского университета. – 2020. – №5. – С. 77-91.
86. Хромов, С.П. Муссоны в общей циркуляции атмосферы // В кн.: А.И. Воейков и современные проблемы климатологии / Под ред. М.И. Будыко. – Л.: Гидрометеиздат, 1956. – С. 84–108.
87. Хуторской, М.Д. Тепловой поток в областях структурно-геологических неоднородностей / Михаил Давыдович Хуторской. - М. : Наука, 1982. - 77 с.
88. Челноков, Г.А. Геохимия редкоземельных элементов в водах и вторичных минеральных отложениях термальных источников Камчатки / Г.А. Челноков, Н.А. Харитонов, И.В. Брагин, А.В. Асеева, К.Ю. Бушкарева, Л.А. Лямина // Вестник Московского университета. – 2020. – № 1. – С. 88-96.
89. Чудаев, О.В. Геохимия и условия формирования современных гидротерм зоны перехода от Азиатского континента к Тихому океану: дис. ... д.г.-м. н.: 25.00.07. / Олег Васильевич Чудаев. Владивосток. –2001. – 256 с
90. Чудаев, О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России / Олег Васильевич Чудаев. Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
91. Чудаев, О.В. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонов, С.Н. Рычагов, А.А. Нуждаев, И.А. Нуждаев // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.
92. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / Константин Вадимович Чудненко. Рос. Акад. Наук, Сиб. Отд-ние, Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова. – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
93. Шварцев, С.Л. Рудогенерирующие процессы в эволюционном развитии системы водопорода / С.Л. Шварцев // Геология рудных месторождений. – 1994. – Т. 36. – № 3. – С. 261-270.
94. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
95. Шварцев, С.Л. Равновесие азотных терм байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования / С.Л. Шварцев, Л. В. Замана, А. М. Плюсин, О. Г. Токаренко // Геохимия. – 2015. – № 8. – С. 720-733.
96. Шварцев, С.Л. Механизмы концентрирования фтора в азотных термах / С.Л. Шварцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 105-115.
97. Шварцев, С.В. Природа низкой солености и особенности состава термальных вод провинции Цзянси (Китай) / С.Л. Шварцев, Е.В. Зиппа, С.В. Борзенко // Геология и геофизика. – 2020. – Т.61. – №2. – С. 243-262.
98. Шестаков, В.М. Гидрогеодинамика / Всеволод Михайлович Шестаков // Москва : Изд-во МГУ, 1995. - 368 с.
99. Шейдеггер, А.Е. Основы геодинамики / Адриан Е. Шейдеггер. М.: Недра, 1987. – 384 с.
100. Шуколюков, Ю.А. Ксенон, аргон и гелий в некоторых газах / Ю.А. Шуколюков, И.Н. Толстихин // Геохимия. – 1965. – № 7.

101. Яницкий, И.Н. Гелиевая съемка / Игорь Николаевич Яницкий. Москва : Недра, 1979. - 96 с.
102. Яницкий, И.Н. Новое в науках о Земле / Игорь Николаевич Яницкий. М. : Агар, 1998. - 79 с.
103. Яницкий, И.Н. Живая Земля. Состав и свойства вещества в недрах Земли / Игорь Николаевич Яницкий. Архангельск : ВИМС, 2005. - 47 с.
104. Aeschbach-Hertig, W. A $3\text{H}/3\text{He}$ study of ground water flow in a fractured bedrock aquifer / W. Aeschbach-Hertig, P. Schlosser, M. Stute, H.J. Simpson, A. Ludin, J.F. Clark // *Ground Water*. – 1998. – V. 36. – P. 661-670.
105. Allen, D.M. Determining the circulation depth of thermal spring in the southern Rocky Mountain Trench, south-eastern British Columbia, Canada, using geochemistry and borehole temperature logs / D.M. Allen, S.E. Graspy, D.A. Voormeij // *Hydrogeol. J.* – 2006. – J.14 (1-2). – P. 159-172.
106. Andrews, J.N. Inert gases in groundwater from Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends / J.N. Andrews, D.J. Lee // *J. Hydrol.* – 1979. – V.41 (2). – P. 233–252.
107. Andrews, J.N. Radioelements, radiogenic helium and age relationships from the granites at Stripa, Sweden / J. N. Andrews, A I. S. Giles, R. L. F. Kay, D. J. Leet, J. K. Osmond, J. B. Cowart, P. Fritz, J. F. Barker, J. Gale // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1982. – V. 46. – P. 1533-1543.
108. Arnórsson, S. The quartz and Na/K geothermometers. I. New thermodynamic calibration. Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan. – 2000. – P. 929-934.
109. Arnórsson, S. The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperature in geothermal systems / S. Arnórsson // *J. Volc. Geotherm. Res.* – 1985. – V. 23. – P. 299-335.
110. Arnórsson, S. The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions / S. Arnórsson, E. Gunnlaugsson, H. Svavarsson // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1983. – V. 47. – P. 547-566.
111. Batzle M. Seismic properties of pore fluids / M. Batzle, Z. Wang // *J. Geo.* – 1992. – V. 57. – P. 1396-1408.
112. Bau, M. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe / Michael Baua, Katja Schmidta, Andreas Pack, Verena Bendel, Dennis Kraemer // *Applied Geochemistry*. – 2018. – V. 90. – P. 142-149.
113. Belhai, M. A hydrochemical study of the Hammam Righa geothermal waters in north-central Algeria Fujimitsu / M. Belhai, F.Z. Bouchareb-Haouchine, A. Haouchine, J. Nishijima // *Acta Geochim* – 2016. – V.35. – P. 271-287.
114. Biddau, R. Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy / Riccardo Biddau, Rosa Cidu, Franco Frau // *Chemical Geology*. – 2002. – V. 18. – P. 1-14.
115. Böldvarsson, G. Exploration of subsurface temperatures in Iceland / G Böldvarsson, G. Pálmason // *Jökull*. – 1961. – V. 11. – P. 39-48.
116. Borzenko, S.V. Isotopic Composition and Origin of Sulfide and Sulfate Species of Sulfur in Thermal Waters of Jiangxi Province (China) / S.V. Borzenko, E.V. Zippa // *Aquatic Geochemistry*. – 2019. – V. 25. – № 1-2 – С.49-62.

117. Bowen, G.J. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics / *Oecologia*. – 2005. – V. 143. – P. 337-348.
118. Bowen, G.J. Water balance model for mean annual hydrogen and oxygen isotope distributions in surface waters of the contiguous United States / G.J. Bowen, C.D. Kennedy, Z. Liu, J. Stalker // *J. Geophys.* – 2010. – V.116.
119. Bragin, I. V. Estimation of the Deep Geothermal Reservoir Temperature of the Thermal Waters of the Active Continental Margin (Okhotsk Sea Coast, Far East of Asia) / I. V. Bragin, E. V. Zippa, G. A. Chelnokov, N. A. Kharitonova // *Water*. – 2021. – V. 13. – № 9. – C. 1140. <https://doi.org/10.3390/w13091140>
120. Bronk, R. C. Radiocarbon dating: Revolutions in understanding / R. C. Bronk // *Archaeometry*. – 2008. – V. 50. 2. – P. 249-275.
121. Brook, C.A. Hydrothermal convection systems with reservoir temperatures ≥ 90 °C / C.A. Brook, R.H. Mariner, D.R. Mabey, J.R. Swanson, M. Guffanti, L.J.P. Muffler // *Assessment of Geothermal Resources of the United States*. U.S. Geological Survey Circular. – 1979. – V. 790. – P. 18–85.
122. Chiocchini, U. A stratigraphic and geophysical approach to studying the deep-circulating groundwater and thermal spring, and their recharge areas, in Cimini Mountains-Viterbo areas, central Italy / U. Chiocchini, F. Castaldi, M. Barbieri, V. Eulilli // *Hydrol. J.* – 2010. – V. 18. – № 6. – P. 1319-1342.
123. Craig, H. Isotopic variations in meteoric water / H. Craig // *Science*. – 1961. – V. 133. – P. 1702-1703.
124. Delgado-Outeirino, I. Behaviour of thermal waters through granite rocks based on residence time and inorganic pattern / I. Delgado-Outeirino, P. Araujo-Nespereira, J.A. Cid-Fernández, J.C. Mejuto, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara // *Hydrology*. – 2009. – V. – 373. – P. 329-336.
125. Deshaee, A. Geochemistry of Bazman thermal springs, southeast Iran / A. Deshaee, A. Shakeri, Y. Taran, B. Mehrabi, M. Farhadian, M. Zelenski, I. Chaplygin, F. Tassi // *Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 390. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.106676>
126. Diersch H. J. G. FEFLOW. Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2014. – 996 p.
127. Elkins, L. J. Tracing nitrogen in volcanic and geothermal volatiles from the Nicaraguan volcanic front / L. J. Elkins, T. P. Fischer, D. R. Hilton, Z. D. Sharp, S. McKnight, J. Walker // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 5215 – 5235, <https://doi:10.1016/j.gca.2006.07.024>
128. Ellis, A.J. Chemistry and geothermal systems / A.J. Ellis, W.A.J. Mahon / Academic Press, New York. – 1977. – 392 p.
129. Faga, A. Effects of thermal water on skin regeneration / A. Faga, G. Nicoletti, C. Gregotti, V. Finotti, A. Nitto, L. Gioglio // *International Journal of Molecular Medicine*. – 2012. – V. 29. – P. 732-740.
130. Fiket, Ž. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Croatian Thermal Waters / Ž Fiket, M. Rožmarić, M. Krmpotić, B. Petrinc // *Int. J. Environ. Res.* – 2015. – V 9(2). – P. 595-604.
131. Fischer, T. P. Subduction and recycling of nitrogen along the Central American margin / T. P. Fischer, D. R. Hilton, M. M. Zimmer, A. M. Shaw, Z. D. Sharp, and J. A. Walker // *Science*. – 2002. – V. 297. – P. 1154 – 1157. <https://doi:10.1126/science.1073995>.
132. Forster, C. The influence of groundwater flow on thermal regimes in mountainous terrain: a model study / C. Forster, L. Smith // *J Geophys Res.* – 1989. – V. 94 – P. 9439–9451.

133. Fournier, R.O. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells / R.O. Fournier, J.J. Rowe // *American Journal of Science*. – 1966. – V. 264. – P. 685-697. <https://doi:10.2475/AJS.264.9.685>
134. Fournier, R.O. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters / R.O. Fournier, A.H. Truesdell // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1973. – V. 37. – P. 519-538.
135. Fournier, R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems / R.O. Fournier // *Geothermics*. – 1977. – V. 5. – P. 41-50.
136. Fournier, R.O. A revised equation for the Na-K geothermometer. *Geothermal Resource Council Transactions*. – 1979. – V. 3. – P. 221-224.
137. Fournier, R.O. Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer / R.O. Fournier, R.W. Potter // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1979. – V. 43. – P. 1543-1550
138. Fournier, R.O. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering / R. O. Fournier // In *Geothermal Systems: Principals and Case Histories* (eds. L. RYBACH and L. J. P. MUFFLER). – 1981. – P. 109-143. J. Wiley & Sons.
139. Fritz, P. Comments on Isotope Dating of Ground Waters in Crystalline Rocks / *Geological Society of America Special Paper*. – 1982. – V. 189. – P. 361-374.
140. <https://doi:10.1130/SPE189-p361>
141. Frost, B.R. A geochemical classification for granitic rocks / B.R. Frost, C.G. Barnes, W.J. Collins, R.J. Arculus, D.J. Ellis, C.D. Frost // *Journal of Petrology*. – 2001. – V. 42. – P. 2033-2048.
142. Gerdes M. Permeability heterogeneity in metamorphic rocks: implications from stochastic modeling / M. Gerdes, L. Baumgartner, M. Person // *Geology*. – 1995. – V. 23. – P. 945–8.
143. Geyh M. A. An overview of ¹⁴C analysis in the study of groundwater // *Radiocarbon*. – 2000. – V. 42. – № 1. – P. 99–114.
144. Giggenbach, W.F. Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharges, north-west Himalaya, India / W. F. Giggenbach, R. Gonfiantini, B.L. Jangi, A. H. Truesdell // *Geothermics*. – 1983. – V. 12. – No. 2/3. – P. 199-222.
145. Giggenbach, W.F. The use of gas chemistry in delineating the origin of fluid discharges over the Taupo Volcanic Zone: A review / W.F. Giggenbach // *Proc. Intl. Volcanol. Congress, New Zealand*. – 1986. – V.5. P 47-50.
146. Giggenbach, W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca ge indicators / W.F. Giggenbach // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – P. 2749-2765
147. Giggenbach, W.F. Evaluation of results from Second and Third IAVCEI Field Workshops on Volcanic Gases, Mt. Usu, Japan, and White Island, New Zealand / W.F. Giggenbach, S. Matsuo // *Appl. Geochem.* – 1991. – V.6. – P. 125-141.
148. Giggenbach, W.F. Tectonic and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the Rotorua Geothermal Field, New Zealand / W.F. Giggenbach, R. B. Glover // *Geothermics*. – 1992. – V. 21. – P. 121-140.
149. Gismeteo (<https://www.gismeteo.ru/diary/141188/2021/6/>)
150. Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). International Atomic Energy Agency. Available at: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html (accessed: 10.03.2020).
151. Grasby, S.E. The influence of water-rock interaction on the chemistry of thermal springs in Western Canada / S.E. Grasby, I. Hutcheon, H.R. Krouse // *Appl. Geochem.* – 2000. – V. 15. – № 4. – P. 439-454.
152. Han L.-F. A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating / Liang-Feng Han, L. Niel Plummer, Pradeep Aggarwal // *Chemical Geology*. – 2012. – V. 318–319. – P. 88–112.

153. Heaton, T. H. E. "Excess air" in groundwater / T. H. E. Heaton, J. C. Vogel // *Hydrol.* – 1981. – V. 50. – P. 3103-3113.
154. Helgeson, H.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb / H.G. Helgeson, D.H. Kirkham, G.C. Flowers // *Amer. J. Sci.* - 1981. - V. 281. - P. 1249-1516.
155. Henley, R. W. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems / R. W. Henley, A. H. Truesdell, P. B. Barton / *Rev. Econ. Geol.* – 1984. – V. 1. – 267 p.
156. Ingebritsen, S.E. Permeability of the continental crust: dynamic variations inferred from seismicity and metamorphism / S.E. Ingebritsen, C.E. Manning // *J. Geofluids.* – 2010. – V 10. – P 193–205.
157. Inguaggiato, S. Nitrogen isotopes in thermal fluids of a forearc region (Jalisco Block, Mexico): Evidence for heavy nitrogen from continental crust / S. Inguaggiato, Y. Taran, F. Grassa, G. Capasso, R. Favara, N. Varley, E. Faber // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2004. – V. 5. – № 12. C. 9. <https://doi.org/10.1029/2004GC000767>
158. Inguaggiato, S. Dissolved helium isotope ratios in ground-waters: a new technique based on gas-water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system / S. Inguaggiato, A. Rizzo // *Appl. Geochem.* – 2004. – V. 19. – P. 665-673.
159. Inguaggiato, C. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at «Laguna Verde» acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia) / C. Inguaggiato, V. Burbano, D. Rouwet, G. Garzon // *Applied Geochemistry.* – 2017. – V. 79. – P. 65-74.
160. Johnson, J.W. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C / J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson // *Comput. Geosci.* - 1992. - V. 18. - P. 899-947.
161. Jordens, A. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals / Adam Jordens, Ying Ping Cheng, Kristian E. Waters // *Minerals Engineering.* – 2013. – V. 41. – P. 97-114.
162. Kaasalainen, H. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland / H. Kaasalainen, A. Stefánsson, N. Giroud, S. Arnórsson // *Applied Geochemistry.* – V. 62. – 2015. – P. 207-223. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.003>
163. Kazemi, G.A. Groundwater age / Gholam A. Kazemi, Jay H. Lehr, Pierre Perrochet. - Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, cop. 2006. - XVIII, 325 p.
164. Kipfer, R. Noble gases in lakes and ground waters / R. Kipfer, W. Aeschbach-Hertig, F. Peeters, M. Stute // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* – 2002. – V. 47. – P. 615–700.
165. Kireeva, T.A. New Data on the Trace Element and Isotopic Composition of Thermal Springs of Tajikistan / T.A. Kireeva, F.S. Salikhov, A.Y. Bychkov, N.A. Kharitonova, A.V. Romashkina // *Moscow University Geology Bulletin.* – 2019. – V. 74. – № 1. – P. 109-116.
166. Kiryukhin, A.V. Thermal-hydrodynamic-chemical modeling based on geothermal field data / A.V. Kiryukhin, T. Xu, K. Pruess, J. Apps, I. Slovtsov // *Geothermics.* – 2004. – V. 33. – № 3. – P. 349-381.
167. Libby, W. F. Radiocarbon Dating / Willard F. Libby // University of Chicago Press, Chicago, 1952. – 124 p.
168. Loosli, H. H. ³⁹Ar, ¹⁴C and ⁸⁵Kr measurements in groundwater samples / H. H. Loosli, H. Oeschger // *Symposium on Isotopic Hydrology, Neuherberg, June 1978: International Atomic Energy Agency, Symposium 228.*

169. Lyamina L.A. Chemical and Mineralogical Composition of Water-Bearing Materials of the Kuldur Geothermal Reservoir (Jewish Autonomous Region) / L.A. Lyamina, N.A. Kharitonova, A.A. Karabtsov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – V. 459(4). – P.1-7.
170. Magri F. 2D and 3D coexisting modes of thermal convection in fractured hydrothermal systems: implications for transboundary flow in the Lower Yarmouk Gorge / F. Magri, S. Möller, N. Inbar, P. Möller, M. Raggad, T. Rödiger, E. Rosenthal, C. Siebert // J. Mar Pet Geol. – 2016. – V. 78. – P. 750–758. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.10.002>.
171. Malkovsky V.I. Thermal convection of temperature-dependent viscous fluids within three-dimensional faulted geothermal systems: estimation from linear and numerical analyses / V.I. Malkovsky, F. Magri // J. Water Resour Res. – 2016. – V. 52. – P. 2855–2867. <https://doi.org/10.1002/2015WR018001>.
172. Manning C.E. Permeability of the continental crust: the implications of geothermal data and metamorphic systems / C.E. Manning, S.E. Ingebritsen // Reviews of Geophysics. – 1999. – V. 37. – P. 127–50.
173. Mariner, R.H. Geochemistry of active geothermal systems in the northern Basin and Range province / R.H. Mariner, T.S. Presser, W.C. Evans // Geothermal Resources Council Special Report. – 1983 – №. 13. – P. 95-119.
174. Marty, B. Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts / B. Marty, F. Humbert // Earth Planet. Sci. Lett. – 1997. – V.152. – P. 101–112.
175. Marty, B. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts; assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition / B. Marty, L. Zimmerman // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1999. – V. 63. – P. 3619 – 3633, [http://doi:10.1016/S0016-7037\(99\)00169-6](http://doi:10.1016/S0016-7037(99)00169-6).
176. McDonough, W.F. Composition of the Earth / W.F. McDonough, S.-S. Sun // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – P. 223-253.
177. Michard, G. Behavior of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot water from granitic areas / G. Michard // Chem. Geol. – 1990.– V. 89. – P. 117-134.
178. Middlemost, E.A.K. Magmas and Magmatic Rocks / E.A.K. Middlemost. Longman, London. – 1985. – 266 p.
179. Mohapatra, R. K. Nitrogen isotopic composition of the MORB mantle: A reevaluation / R. K. Mohapatra, S. V. S. Murty // Geochem.Geophys. Geosyst. – 2004. – V 5, Q01001, [doi:10.1029/2003GC000612](https://doi.org/10.1029/2003GC000612).
180. Mook, W.G. Physical and chemical aspects of radiocarbon dating / W.G. Mook, H.J. Streurman // Proc. Groningen Symp. 14C and Archaeology PACT Publ. – 1983. – V. 8. – P. 31–55
181. Morikawa, N. Estimation of groundwater residence time in a geologically active region by coupling ^4He concentration with helium isotopic ratios / N. Morikawa, K. Kazahaya, M. Yasuhara, A. Inamura, K. Nagao, H. Sumino, M. Ohwada // geophysical Research Letters. – 2005. – V. 32. – L02406, <https://doi:10.1029/2004GL021501>
182. Morikawa, N. Relationship between geological structure and helium isotopes in deep groundwater from the Osaka Basin: Application to deep groundwater hydrology / N. Morikawa, K. Kazahaya, H. Masuda, M. Ohwada, A. Nakama, K. Nagao, H. Sumino // Geochemical Journal. – 2008. – V. 42. – P. 61 -74.
183. Mustur, D. The impact of physical therapy on the quality of life of patients with rheumatoid and psoriatic arthritis / D. Mustur, N. Vujasinovic-Stupar // Med Pregl. — 2007. — V. 60 (5—6). — P. 241—246.

184. Norman, D. N₂-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source / David I. Norman, John A. Musgrave // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – P. 1119-1131. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90576-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90576-2).
185. Ozima, M. Noble Gas Geochemistry / M. Ozima, F. A. Podosek. Cambridge Univ. Press, New York. – 2002. – 286 p.
186. Peccerillo, R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey / R. Peccerillo, S.R. Taylor // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1976. – V. 58. – 63-81.
187. Pepin, J. Deep fluid circulation within crystalline basement rocks and the role of hydrologic windows in the formation of the Truth or Consequences, New Mexico low-temperature geothermal system / J. Pepin, M. Person, F. Phillips, S. Kelley, S. Timmons, L. Owens, J. Witcher, C.Gable // *Geofluids*. – 2015. – V. 15. – P. 139–160.
188. Peters, K. E. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter / K. E. Peters, R. E. Sweeney, I. R. Kaplan // *Limnol. Oceanogr.* – 1978. – V. 23. – P. 598 – 604.
189. Raffensperger, J.P. The formation of unconformity-type uranium ore deposits; 1, Coupled groundwater flow and heat transport modeling / J.P. Raffensperger, G.Garven // *American Journal of Science*. – 1995. – V.295. – P 581–636.
190. Rutqvist, J. A modeling approach for analysis of coupled multiphase fluid flow, heat transfer, and deformation in fractured porous rock / J. Rutqvist, Y.-S. Wu, C.-F. Tsang, G. Bodvarsson // *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2002. V. 39. C. 429–442.
191. Saar, M.O. Review: Geothermal heat as a tracer of large-scale groundwater flow and as a means to determine permeability fields / Martin O. Saar // *Hydrogeology Journal*. – 2011. – V. 19. – P. 31–52.
192. Sadofsky, S. J. Nitrogen geochemistry of subducting sediments: New results from the Izu-Bonin-Mariana margin and insights regarding global nitrogen subduction, / S. J. Sadofsky, G. E. Bebout // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2004. – V. 5, Q03I15, <https://doi:10.1029/2003GC000543>.
193. Sano, Y. Geographical distribution of ³He/⁴He ratios in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism / Y. Sano, H. Wakita // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. – 1985. – V. 90 (B10). – P. 8729–8742. <https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729>
194. Sano, Y. Nitrogen recycling in subduction zones / Y. Sano, N. Takahata, Y. Nishio, B. Marty // *Geophys. Res. Lett.* – 1998. – V. 25. – P. 2289 – 2292. <https://doi:10.1029/98GL01687>
195. Sano, Y. Volcanic flux of nitrogen from the Earth / Y. Sano, N. Takahata, Y. Nishio, T. P. Fischer, and S. N. Williams // *Chem. Geol.* – 2001. – V. 171. – P. 263 – 271, [https://doi:10.1016/S0009-2541\(00\)00252-7](https://doi:10.1016/S0009-2541(00)00252-7).
196. Schlosser, P. Tritium/³He dating of shallow groundwater / P.Schlosser, M.Stute, H.Dorr, C.Sonntag, K.O. Munnich // *Earth and Planetao, Science Letters*. – 1988. – V. 89. – P. 353-362.
197. Seelig, U. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps) / U. Seelig, K. Bucher // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2010. – № 9. – P. 2581-2595.
198. Sheppard, S.M.F. Characterization and isotopic variations in natural waters / S.M.F. Sheppard // *Reviews in mineralogy*. – 1986,-V. 16.-P. 165-184.
199. Shmonov, V.M. Permeability of the continental crust: implications of experimental data / V.M. Shmonov, V.M. Vitiyvtova, A.V. Zharikov, A.A. Grafchikov // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2003. – V. 78–79. – P. 697–9.

200. Shock, E.L. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C / E.L. Shock, H.C. Helgeson // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* - 1988. - V. 52. - P. 2009-2036.
201. Shock, E.L. Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radius to 1000 °C and 5 kbar / E.L. Shock, E.H. Oelkers, J.W. Johnson // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1992. - V. 88. - P. 803-826.
202. Smith L. On the thermal effects of groundwater flow 1: regional scale systems. / L. Smith, D.S. Chapman // *J Geophys Res.* – 1983. – V. 88. – P. 593–608
203. Stuyfzand P.J. Hydrology and water quality aspects of Rhine bank groundwater in the Netherlands // *J. Hydrol.* – 1989. – V. 106. – P. 341–363. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90079-6)
204. Sültenfuß, J. Age structure and recharge conditions of a coastal aquifer (northern Germany) investigated with ³⁹Ar, ¹⁴C, ³H, He isotopes and Ne / Jürgen Sültenfuß, Roland Purtschert, Jens F. Führböter // *Hydrogeology Journal.* – 2011. – V. 19. – P. 221–236.
205. Sumino, H. Highly sensitive and precise measurement of helium isotopes using a mass spectrometer with double collector system. *J. Mass Spectrom.* / H. Sumino, K. Nagao, K. Notsu // *Soc. Jpn.* – 2001. – V. 49. – P. 61-68.
206. Sun, S. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S. Sun, W.F. McDonough // *Geological Society, London.* – 1989. – Special Publications V. 42. – 313-345.131.
207. Tanger, J.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes / J.C. Tanger, H.C. Helgeson // *Amer. J. Sci.* - 1988. - V. 288. - P. 19-98.
208. The online isotopes in precipitation calculator. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html. – Загл. с экрана (дата обращения: 25.03.2019).
209. Truesdell, A.H. Summary of Section III. Geochemical techniques in exploration. Proceedings of the 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco. – 1976. – P. 53-79.
210. Uzelli, T. Conceptual model of the Gulbahce geothermal system, Western Anatolia, Turkey: Based on structural and hydrogeochemical data / T. Uzelli, A. Baba, G.G. Mungan // *Geothermics.* – 2017. – V. 68. – P. 67–85
211. White, D. E. Saline waters of sedimentary rocks./ D. E. White // *In Fluids in Subsurface Environments, Symp. Amer. Assoc. of Petroleum Geologists.* – 1965. – P. 342-366.
212. Wigley, T. M. L. Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems / T. M. L. Wigley, L. N. Plummer, F. J. Pearson // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1978. – V. 42. – P. 1117-1139.
213. Yum, B.W. Movement and hydrogeochemistry of thermal waters in granite at Gosuns, Republic of Korea / B.W. Yum // *Proc. 8th Int. Symp. Water-Rock Inter. Rotterdam, Balkema.* – 1995. – P. 401-404.
214. Zhenjiao, J. Numerical investigation on the implications of spring temperature and discharge rate with respect to the geothermal background in a fault zone / Jiang Zhenjiao, Xu Tianfu, Mariethoz Gregoire // *Hydrogeology Journal.* – 2018. – V. 26. – P. 2121–2132.