

**ГИДРОГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ИСТОЧНИКА ГОРЯЧИЙ КЛЮЧ,
ПРИМОРЬЕ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)**

Г.А. Челноков, Е.Г. Калитина, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова

*ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток,
690022; e-mail: geowater@mail.ru*

Поступила в редакцию 17 февраля 2014 г.

В статье приведены оригинальные данные по гидрохимическому, изотопному и микробиологическому составу источника азотных термальных вод Горячий ключ (Приморье). Впервые проведены круглогодичные наблюдения за состоянием воды источника и окружающей среды, которые показали, что нагретые в трещиноватых кремнистых породах верхней перми до температуры более 30°C подземные воды не претерпевают значительных сезонных колебаний температуры и дебита в разрезе года, а незначительные сезонные изменения химического состава вод происходят в результате взаимодействия в системе вода–порода. Изотопными исследованиями ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ и ^3H) установлено, что термальные воды имеют атмосферный генезис и длительный период циркуляции >50 лет. В отсутствие легкорастворимых горных пород и агрессивных газов процессы перехода элементов в раствор остаются замедленными, что обуславливает низкую минерализацию вод. Температура вод обусловлена глубиной их циркуляции, которая составляет 1–2 км. Выявлено, что в термальных водах с участием микроорганизмов наиболее активно протекают процессы циклов углерода и азота.

Ключевые слова: азотные термы, генезис, фтор, изотопы, Приморье, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

В Приморском крае установлено и условно выделено две группы азотных термоминеральных источников с температурой от +17°C до +35°C. В юго-восточной части края в бассейне р. Киевки расположены источники Чистоводненской группы: Горячий, Сухой, Конихеза, Прямушка Вторая, Синегорские, Чистоводненские. На севере края в бассейне р. Амгу находятся источники Амгу, Сайон и Кхуцин, входящие в Амгинскую группу.

Первые обследования преимущественно описательного характера Чистоводненских (Судзухинских) термоминеральных источников, в группу которых входит источник Горячий, проведены в начале прошлого века Анерттом (1915), Колесниковым (1938), Кармановым (1940), Богатковым (1952). В 1995–1999 гг. проведено опробование и исследование источника на современном аналитическом уровне [25]. Однако эти исследования имели эпизодический характер и характеризовались единичными пробами. В 2006–2008 гг. на территории источника Горячий была проведена разведка и оценка запасов термоминеральных вод Горячключевского месторождения [23].

В 2012–2013 гг. на источнике Горячий ключ проведены наблюдения за режимом подземных вод, геохимическими и микробиологическими параметрами, что позволило проследить динамику и определить направленность процессов, влияющих на формирование состава низкотемпературных азотных термальных вод источника. Произведен сезонный отбор проб, проанализировано 10 водных проб на полный химический анализ с микроэлементами, 5 газовых проб, 5 проб на изотопы. Впервые, для термальных источников Приморья была получена общая картина изменения геохимического облика вод в разрезе года, определено влияние атмосферных осадков на температуру, состав и расход термальных вод, впервые определено сезонное развитие микрофлоры. Получены данные по генезису термальных вод, оценены температуры и глубины их формирования, определено время циркуляции вод.

ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Особенности истории геологического развития территории, многообразие типов водовмещающих пород, наличие разноплановой разломной тектоники обусловили очень сложные гидрогеологические усло-

вия, геотермическую и гидрохимическую обстановку в районе источника Горячий ключ (рис. 1).

По схеме тектонического районирования источник Горячий ключ находится в пределах Самаркинского террейна [1]. По долине р. Киевка проходит крупнейший в Приморье Центрально-Сихотэ-Алинский разлом. Западная часть долины ручья Теплый ключ сложена трещиноватыми песчаниками, алевролитами, кремнистыми аргиллитами, глинистыми сланцами вангинской толщи верхней перми (P_2v). Породы серые, светло-серые, полосчатые. Слои круто падают на восток. Восточная часть представлена трещиноватыми кварцевыми песчаниками и алевролитами чичагоуской толщи ($J_{2,3}$) верхней-средней юры (P_2 -MZ). Породы темно-серые, полосчатые. В северной части (на расстоянии ~1 км), в долине ручья Горячий ключ, в который впадает ручей Теплый ключ, выходят на поверхность позднемеловые граниты (γK_2) (рис. 1). Вся поверхность склонов долины ручья Теплый ключ представляет собой заросшую делювиальную глыбовую осыпь.

Разломы в пределах территории района разнонаправленные и разновозрастные. Наиболее крупный и долгоживущий Центрально-Сихотэ-Алинский разлом пространственно проходит по долине р. Киевка. Системы мелких субпараллельных, иногда оперяющихся разломов, сопровождаются дайками и малыми интрузиями позднемелового возраста. Выход источника Горячий ключ приурочен к системе еще более мелких разрывов, имеющих северо-западное простирание. Разломы открыты на относительно большую глубину. Следует отметить, что гидрогеологическая роль разломов изучена слабо. В зонах притертости водообильность пород уменьшена, а в зонах растяжения существенно повышена [23].

В гидрогеологическом отношении характеризующаяся площадь находится в юго-восточной части Сихотэ-Алинского гидрогеологического массива [16]. В пределах района исследований выделяются: водоносный горизонт четвертичных аллювиально-пролювиальных отложений (арQ) и водоносная зона осадочных образований верхней перми-мезозоя (P_2 -MZ) (рис. 2).

Выход жильных термальных вод источника Горячий ключ (от $+26^\circ\text{C}$ до $+31.8^\circ\text{C}$) и родники с повышенной до $+12^\circ\text{C}$ температурой приурочены к разрывным нарушениям в осадочных образованиях верхней перми-мезозоя (P_2 -MZ). Водовмещающими являются трещиноватые песчаники, алевролиты, кремнистые породы, глинистые сланцы. Породы содержат напорные и безнапорные пресные воды. Дебит родников – от 0.1 до 1 л/с. Минерализация – 0.1–0.2 г/дм³. Пита-

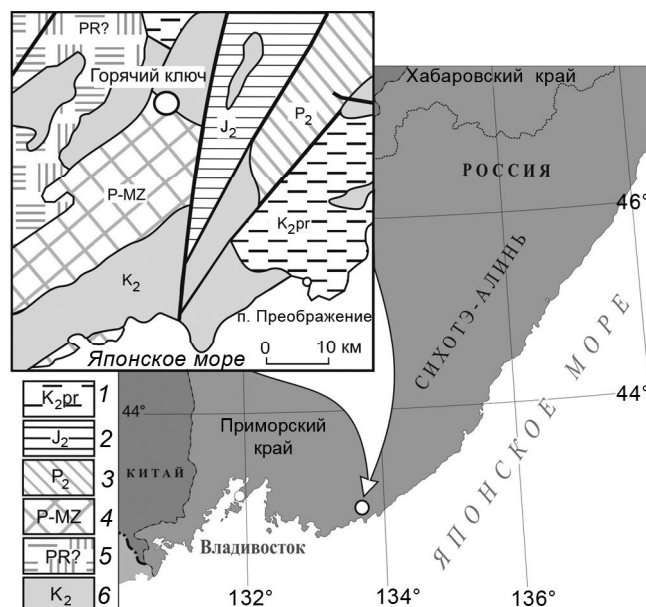


Рис. 1. Обзорная геологическая карта района расположения источника Горячий ключ [1].

1 – меловые эффузивные породы (приморская серия): туфы и ингимбриты риолитов, 2 – юрские осадочные породы: песчаники, алевролиты, кремнистые породы, 3 – верхнепермские породы: алевролиты, песчаники, кремнистые породы, 4 – верхнепермско-мезозойские породы: глинистые сланцы, песчаники, кремнистые породы, известняки, 5 – нерасчлененные протерозойские образования: биотитовые, амфиболовые сланцы, мраморы (Сергеевский массив), 6 – позднемеловые граниты.

ние подземные воды получают за счет инфильтрации атмосферных осадков преимущественно на водоразделах. Разгрузка идет родниками, на заболачивание днищ распадков.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение термоминеральных вод источника Горячий ключ проводилось с 2006 по 2014 гг. Впервые, в Приморском крае, выполнена термометрическая съемка месторождения термальных вод с помощью автономных регистраторов температуры, проведены детальные наблюдения за режимом подземных вод, гидрогеохимическими и микробиологическими параметрами. На трубе, по которой происходит слив воды из колодца, был установлен расходомер для учета объема изливающейся термальной воды, а в колодце – автономный термометр-регистратор (Hobo U22-001), фиксирующий температуру подземной воды с интервалом 1 час. Точность регистрации $\pm 0.21^\circ\text{C}$. Другой регистратор был установлен снаружи, в затененном месте, для измерения температуры воздуха. Полученные данные позволили проследить как суточные, так и годовые колебания температур термальных вод источника и температуры воздуха, что, в свою оче-

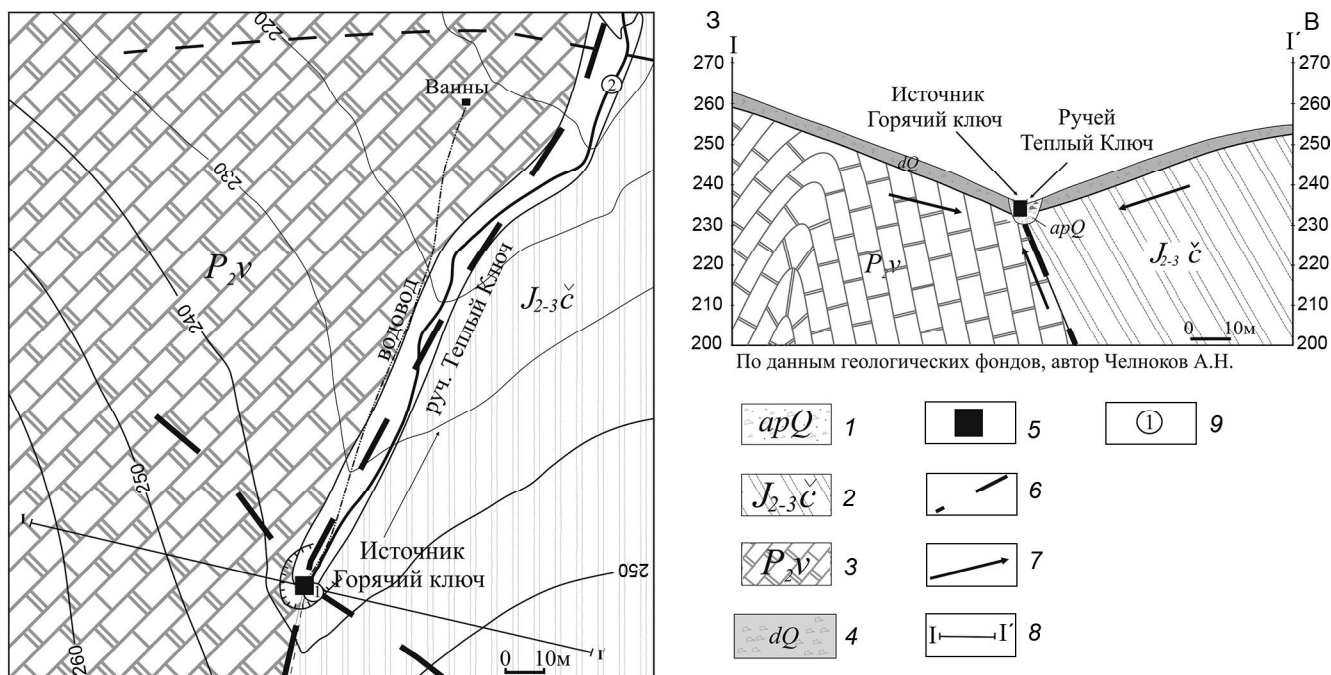


Рис. 2. Схематическая гидрогеологическая карта и разрез источника термальных вод Горячий ключ.

1 – водоносный горизонт четвертичных аллювиально-пролювиальных отложений. Щебень, глыбы, супеси, суглинки. 2 – водоносная зона осадочных образований верхней перми–мезозоя (P_2 -MZ). Чичагоуская толща верхней-средней юры. Алевролиты, кварцевые песчаники. 3 – водоносная зона осадочных образований верхней перми–мезозоя (P_2 -MZ). Вангинская толща верхней перми. Песчаники, алевролиты, кремнистые аргиллиты. 4 – четвертичные делювиальные отложения (на разрезе). Суглинки с дресвой, щебнем и глыбами. 5 – колодец (источник термоминеральных вод); 6 – разломы, выделенные по геологическим предпосылкам; 7 – направление потока холодных грунтовых вод и уклон; 8 – линия разреза; 9 – точки опробования ручья.

редь, позволило установить причины и зависимости в температурном режиме термальных вод источника.

Гидрохимическое опробование проводилось по стандартной методике. Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 μ . Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}O$, δ^2H) не фильтровались, отбирались в стеклянную посуду. Газ отбирался в стеклянные колбы с резиновыми пробками методом вытеснения. Пробы воды на содержание трития отбирались в пластиковые бутылки объемом 1.5 л.

Водные пробы были проанализированы на макро- и микроэлементы в сертифицированной лаборатории ДВГИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS Agilent 4500 и 7500 c) (аналитики Бахарева Г.А., Романова Т.Ю.). Состав свободного газа исследовался на хроматографе Shimadzu LC-20AD в ДВГИ ДВО РАН, а изотопный состав определялся на масс-спектрометре VARTANTMAT-250 в Мексиканском университете (UNAM, Мексика). Анализ трития проводился в ТОИ ДВО РАН. Для измерения содержаний 3H ис-

пользовался β -счет на низкофоновом жидкосцинтиляционном спектрометре QUANTULUS-1220 с предварительным электролитическим обогащением, что позволило существенно снизить предел обнаружения трития до величины 0.03 Т.Е.

Микробиологический анализ проводился в лаборатории гидрогеохимии ДВГИ ДВО РАН. Для исследований пробы отбирали в стерильные шприцы объемом 60 мл посезонно (лето, осень, весна) в течение 2012–2013 годов. В термальных водах оценивалась численность и характер сезонного распределения микроорганизмов – участников геохимических циклов углерода, азота, серы, железа и марганца. Изучение микроорганизмов проводилось путем выявления органотрофных бактерий, использующих энергию химических реакций органического вещества, и литотрофных бактерий, получающих энергию химических реакций неорганического вещества [12]. Среди органотрофных микроорганизмов выделяли бактерии сапрофиты-копиотрофы, нуждающиеся в высоких концентрациях органических веществ и сапрофиты-олиготрофы, усваивающие рассеянное органическое вещество, а также бактерии аммонификаторы, использующие азотсодержащие органические вещества.

В группу литотрофных микроорганизмов были включены бактерии, для пищевых потребностей которых необходимы органические вещества (азотфиксаторы, гетеротрофные нитрификаторы, денитрификаторы, сульфатредукторы, микроорганизмы, принимающие участие в цикле железа и марганца), а также автотрофные микроорганизмы, не требующие для своего развития наличия органических веществ (автотрофные нитрификаторы, тионовые бактерии) [6]. Для культивирования микроорганизмов различных эколого-трофических групп использовали специально подобранные селективные среды [9]. Численность микроорганизмов определяли с использованием метода предельных разведений метода Коха [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогеологический мониторинг

Выход теплой воды на поверхность – источник Горячий – каптирован бетонным колодцем, в стенке которого установлена труба, по которой происходит слив воды в минералопровод, ведущий на нижнюю площадку с ваннами (рис. 2). С помощью расходомера для учета объема изливающейся воды и автономного термометра-регистратора, фиксирующего температуру подземной термальной воды, впервые была получена полная кривая изменения температуры подземных вод источника в годовом разрезе (рис. 3). За период наблюдений дебит источника изменялся в пределах от 0.77 л/с до 0.86 л/с, а температура воды (абсолютный минимум и максимум) изменялась от +27.1°C до +31.8°C. Среднесуточная температура не понижалась ниже +27.7°C. Среднемесячная температура воды изменялась от +30.8°C до +31.4°C.

Как показывает анализ наблюдений, температура воды в колодце в течение года изменялась от +27.1°C до +31.8°C, причем наибольшее ее значение зафиксировано единственный раз в январе в самых теплых

струях колодца. За календарный год средняя температура воды составила +31.2°C. Абсолютные минимумы температуры воды в колодце наблюдались дважды. Первое понижение температуры с +31.0°C до +27.1°C отмечено 26 мая во время сильных дождей. За 2 часа температура воды упала на 4 градуса. В последующие дни температура повышалась и уже 1 июня достигла значения +31.1°C, т.е. немного выше, чем до понижения. Второй раз температура понижалась 9 августа с +31.3°C до +29.4°C, но уже 15 августа почти вернулась к исходной и составляла +31°C. Такие кратковременные понижения температуры воды в колодце связаны с прохождением интенсивных холодных дождей с температурой 8–10°C (весной), выпадение которых приводило к охлаждению массива горных пород, интенсивному питанию окружающих холодных вод и, как следствие, понижению температуры воды в источнике. В зимний период наблюдались незначительные изменения температуры воды в колодце в суточном разрезе. Так среднечасовые значения температуры в феврале имели амплитуду 0.6°C. Летом эти колебания имеют амплитуду 0.3°C и сравнимы с точностью регистрации.

Аномалии температурного поля грунта выявлены в верховьях долины ручья и приурочены к зонам трещиноватости. Аномалия в непосредственной близости от источника имеет значение температуры +28.5°C. Размер контура термальной площадки 2.0×2.0 м. Геохимическим опробованием вод ручья Теплый ключ в истоке и устье была сделана попытка оценить размеры термального поля и охарактеризовать его влияние на поверхностные воды.

Гидрогеохимия

Химический состав изученных термальных и холодных вод приведен в таблице 1. По основному ионному составу подземные термальные воды источника Горячий ключ относятся к гидрокарбонатным,

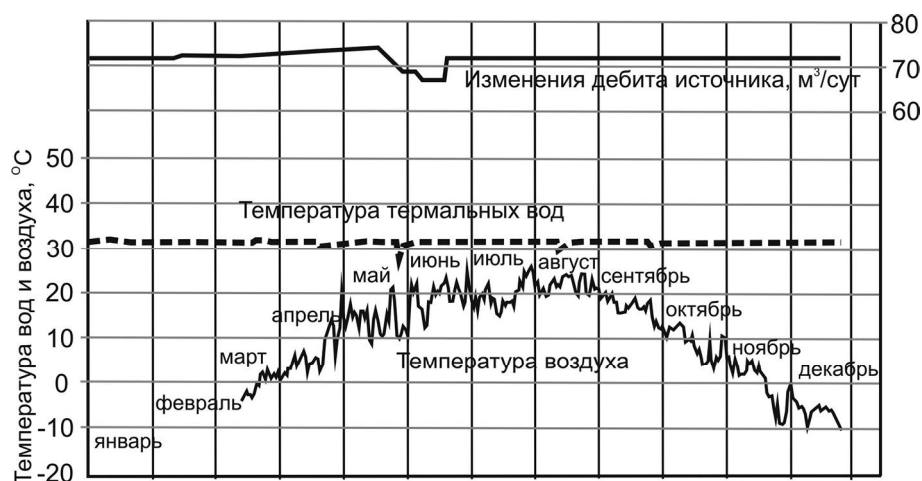


Рис. 3. Годовые колебания температуры воздуха, температуры и дебита термальных вод источника Горячий ключ.

Таблица 1. Химический состав термальных вод источника Горячий ключ и ручья Теплый ключ в период наблюдений.

Дата отбора	М, мг/л	Т, °С	рН	С орг, мг/л	мг/л																			
					Na	Ca	Mg	K	NH ₄	Cl	SO ₄	NO ₃	CO ₃	HCO ₃	SiO ₂	Li	Fe	Al	F	Mn	As	Sr	Mo	
Термальные воды источника Горячий ключ																								
21.07.2012	164	27.6	8.7	-	37.5	3.33	0.1	0.7	0.01	5.04	11.7	0.25	2.9	98.1	31.4	0.08	0.5	0.01	6.2	0.01	0.001	0.001	0.08	0.01
18.11.2012	143	26.8	8.6	0.11	27.9	3.68	0.27	0.7	0.01	4.36	8.6	1.19	3.1	86.4	34.6	0.04	0.1	0.1	4.6	0.01	0.001	0.001	0.03	0.01
22.05.2013	128	25.9	9.1	0.04	32.1	3.37	0.13	0.7	0.08	4.97	10.6	1.03	15.6	68.8	41.2	0.06	0.7	0.009	6.1	1.29	0.011	0.06	0.06	0.02
09.07.2013	158	30.1	8.6	0.45	35.5	3.04	0.17	0.6	0.01	5.33	11.2	1.38	3.6	97.3	43.1	0.07	0.5	0.05	5.8	0.05	0.001	0.03	0.03	0.01
17.10.2013	161	29.4	8.7	-	36.4	5.73	0.91	1.1	0.01	7.01	8.7	0.01	4.5	74.2	28.9	0.001	0.1	0.07	6.4	0.75	0.001	0.03	0.03	0.01
Пресные воды ручья Теплый ключ (исток)																								
18.11.2012	39.8	8.1	6.8	0.74	4.7	5.7	0.9	0.4	2.5	4.7	1.7	-	18.3	4.1	0.02	0.21	0.002	0.15	0.001	0.002	0.002	0.008	0.008	0.001
22.05.2013	36.6	8.3	7.1	0.29	2.9	4.9	0.7	0.8	0.2	1.6	3.8	1.8	-	18.1	3.7	0.01	0.19	0.002	0.07	0.001	0.003	0.005	0.005	0.0007
09.07.2013	47	11.1	8.0	1.30	8.2	5.1	0.7	0.7	0.05	1.6	3.7	1.9	-	22.0	3.1	0.01	0.29	0.001	0.12	0.002	0.003	0.05	0.001	0.001
17.10.2013	80	9.2	6.6	-	3.11	3.8	0.04	0.6	-	-	-	-	-	36.6	3.8	0.05	0.16	0.12	0.08	0.001	0.004	0.05	0.001	0.001
Пресные воды ручья Теплый ключ (устье)																								
22.05.2013	50	10.9	7.5	-	8.2	4.6	0.6	0.8	0.2	2.2	5.2	1.7	-	28.7	8.2	0.05	0.8	0.03	1.12	0.0007	0.008	0.05	0.013	0.013
Термальные воды источника Горячий ключ																								
22.05.2013	0.17	0.09	1.29	0.009	0.56	1.17	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.005	-	0.012	0.013	0.014	0.014	0.02	0.02	0.017
17.10.2013	0.18	0.55	0.75	4.41	0.04	18.2	1.8	0.04	0.07	0.07	0.01	0.051	0.009	0.004	0.017	0.002	0.011	0.002	0.011	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006
Пресные воды ручья Теплый ключ (исток)																								
22.05.2013	1.21	0.30	1.18	0.015	1.8	15.5	0.11	0.11	0.147	0.02	0.075	0.017	0.004	0.010	0.003	-	0.004	0.012	0.002	0.002	0.010	0.010	0.002	0.002
17.10.2013	0.14	0.35	2.47	0.027	8.32	0.7	-	0.008	0.016	0.002	0.011	0.003	0.001	0.004	-	0.004	0.001	0.001	-	-	-	0.003	-	-
Пресные воды ручья Теплый ключ (устье)																								
22.05.2013	1.34	0.31	0.74	0.016	1.03	0.76	0.081	0.074	0.09	0.018	0.059	0.015	0.004	0.009	0.003	-	0.003	0.007	0.001	0.001	0.006	0.006	0.002	0.002

мкг/л

мкг/л

карбонатно-гидрокарбонатным натриевым водам низкой минерализации, с повышенным содержанием кремния и фтора. Доля сульфат-иона не превышает 17 %-экв. Реакция воды щелочная. Температура воды 26.9–30.1°C. Воды слабогазирующие, в газовой составляющей наблюдается преобладание азота до 72.5–97.2 %. Общая α -радиоактивность в воде составляет 0.01–0.05 Бк/л, общая β -радиоактивность не превышает 0.47 Бк/л. Дебит источника составляет 0.83 л/с или 72 м³/сут.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследований азотных терм Забайкалья [3–5, 11], характерными особенностями которых являются: низкая минерализация (в подавляющем большинстве до 1 г/л), почти исключительно натриевый состав катионов, щелочная реакция, преобладание в газовом составе азота, значительные концентрации кремнекислоты, фтора, ряда металлов.

На треугольной диаграмме (рис. 4) хорошо видно, что термальные воды источника Горячий ключ за период опробования всегда отличались по химическому составу от пресных подземных вод ручья Теплый ключ, берущего начало в непосредственной близости. Результаты химических анализов сезонного опробования 2012–2013 гг. показывают, что соотношения основных ионов в составе как холодных, так термальных вод всегда оставались стабильными. Однако максимальные значения минерализации, содержания гидрокарбонат-иона и натрия отмечаются в летне-осенние периоды. Из микроэлементов высокими содержаниями выделяются мышьяк (11.6 мкг/л) и молибден (21.5 мкг/л), концентрация которых находит

отражение и в поверхностных водотоках. Определения количества органического углерода указывают на различные источники и объемы поступления органического вещества в термальных водах источника и холодных подземных водах ручья Теплый ключ.

Опробованием ручья Теплый ключ на изливе (истоке) и в устьевой части было установлено, что на расстоянии 700 м прирост температуры воды составляет 2.5°C (табл. 1), это при расходе ручья 85 л/с является значительной температурной величиной. При этом происходит повышение щелочности, изменяется минерализация (почти в 1.5 раза), увеличиваются содержания сульфатов и натрия, понижаются – кальция и магния. Полученные результаты могут свидетельствовать о влиянии термальных вод на поверхностные воды ручья Теплый ключ, выраженном в скрытой разгрузке.

Определение источников поступления элементов в термальные воды проводилось с помощью генетических коэффициентов и расчета индексов насыщения в программе AQUACHEM [30, 32]. Значения индексов насыщения минералов показывают, что воды перенасыщены по отношению к халцедону (индекс насыщения лежит в пределах (0.15–0.30), кварцу (0.56–0.72), каолиниту (0.1–3.0), монтмориллониту (0.9–2.1), хлориту (0.1–3.2), мусковиту (2.9–6.8), находятся практически в равновесии или слегка недосыщены по отношению кальциту (-0.25 – +0.12) и арагониту (-0.39 – -0.02) и недосыщены по отношению к таким карбонатным минералам, как доломит (-0.7 – -1.5) и сидерит (-3.5–4.5), а также ко всем первичным алюмосиликатам: альбиту (-1.38 – -0.30), анортиту (-1.9 – -4.1), калиевому полевому шпату (-0.05 – -0.8).

Соотношения $\text{HCO}_3/\text{SiO}_2 < 5$ указывают на процессы выветривания силикатов [30]. При этом поступление натрия и кальция контролируется ионообменными реакциями, а не выщелачиванием полевых шпатов. Воды находятся в равновесии с кальцитом, вследствие чего подвижность кальция в данных условиях (pH, SO_4 , индекс насыщения) низкая. В этих условиях кальций может незначительно поставляться вместе с магнием из доломита и ферро-магнезиальных минералов (биотит, оливин), т.к. поступление магния при выветривании гранитов и известняков не подтверждается полученными значениями коэффициентов ($\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg}) < 0.5$). Соотношение $\text{Cl}/\text{сумма анионов} < 0.8$ указывает на поступление хлора за счет выветривания горных пород.

Аномальный уровень концентрации фтора характерен для низкотемпературных азотных терм в целом [8]. Высокие концентрации фтора обусловлены как типом и составом водовмещающих пород, так и

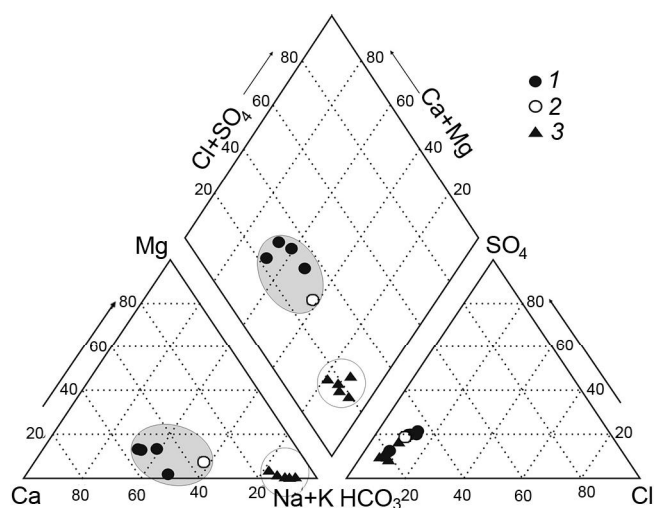


Рис. 4. Классификационная диаграмма изученных вод.

1 – ручей Теплый ключ, исток; 2 – ручей Теплый ключ, устье; 3 – азотные термы, источник Горячий ключ. Области различных групп вод: заливные – холодные, незаливные – термальные).

его миграционной способностью в щелочной среде. В данных условиях активность Са очень низка, поэтому величина активности F может достигать высоких значений. Также как и для вод с повышенным содержанием сульфатов, характерны более высокие концентрации фтора [14, 26]. Источник фтора может быть как эндогенным [15], так и связанным с составом водовмещающих пород выше [8] или на уровне [3] кларкового содержания. В последнем случае высокие содержания фтора объясняются особенностями поведения элемента в щелочной среде. На обогащение терм фтором большое влияние может оказывать замещение его группой OH^- в слюдах и силикатах как основных минералов-носителей F, а также температура вод [21].

С появлением современных аналитических методов и высокоточного оборудования все больше внимания направлено в сторону изучения редкоземельных элементов в водных системах как возможных индикаторов гидрогеохимических процессов, происходящих в системе вода–порода. Данные по содержанию редкоземельных элементов (РЗЭ) в термальных водах месторождения Горячий ключ показали их низкие концентрации. Обычно уровень концентраций РЗЭ в термальных водах близок уровню в атмосферных осадках [24, 25]. Это объясняется, в первую очередь, щелочным характером среды термального источника. Сумма тяжелых и легких РЗЭ в термальных и холодных подземных водах соответствует уровню РЗЭ в поверхностных водах водосбора (табл. 1). Преобладание в составе легких РЗЭ (сумма легких РЗЭ (0.11–0.36) > суммы тяжелых РЗЭ (0.10–0.043)) может свидетельствовать как о времени взаимодействия воды с горными породами, так и об областях питания водоносного горизонта [18, 31]. Полученные данные показывают, что термальные воды источника Горячий ключ приурочены к зоне активного водообмена.

Для оценки глубинных температур вод, при невозможности прямых измерений, пользуются различными геотермометрами, основанными на равновесии химического состава воды с составом горных пород. Для того чтобы получить корректные результаты, обычно используется К–Na–Mg диаграмма Гигенбаха [29], которая позволяет оценить, равновесны ли исследуемые воды с водовмещающими породами, служит индикатором смешения термальных и холодных подземных вод, а также указывает температурный диапазон формирования вод. На (рис. 5) видно, что оценить температуру резервуара термальных вод источника Горячий ключ можно только приблизительно, т.к. изливающиеся воды по химическому составу не соответствуют водам глубинного геотермального резервуара, т.е. претерпевают изменения в процессе подъема к поверхности. Для сравнения, на диаграмму

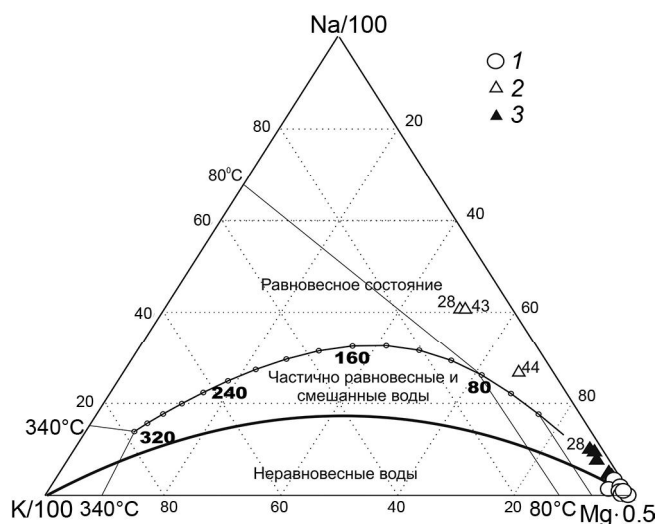


Рис. 5. К–Na–Mg диаграмма Гигенбаха [29].

1 – пресные воды ручья Теплый ключ (2006–2013 гг.), 2 – азотные термы Забайкальского региона [4], 3 – азотные термальные воды источника Горячий ключ, Приморье (2006–2013 гг.). Цифры рядом с треугольниками – температуры, измеренные на месте отбора, °C.

нанесены данные по азотным термам Юго-Восточного Забайкалья [5], которые хорошо коррелируют с исследуемыми водами, но их химический состав точнее отражает воды, содержащиеся в геотермальном резервуаре. Тем не менее, расположение точек указывает, что все изученные азотные термы формируются при температуре, не превышающей 80 °C.

Рассмотренные гидрохимические признаки позволяют сделать выводы об условиях формирования термальных вод, оценить глубины циркуляции и температуры флюида. Гидрокарбонатный состав терм, отсутствие зависимости концентраций кремния от температуры, низкие минерализация и температура, неравновесность вод с водовмещающими породами указывают на воды, приуроченные к верхней гидрохимической зоне, и, следовательно, на относительно небольшие глубины формирования вод (1–2 км). Полученные данные хорошо согласуются с материалами предшественников (Кирюхин В.А., Чудаева В.А., Чудаев О.В.), которые пришли к выводу, что «при циркуляции в массиве горных пород на глубинах более 1 км в зоне сравнительно недавних тектонических подвижек и магматических очагов происходит прогрев подземных вод» [24]. Для подтверждения атмосферного генезиса и расчета времени циркуляции были проведены изотопные исследования вод.

Изотопия вод и химический состав газов

Исследования изотопов кислорода ($\delta^{18}\text{O}$), водорода ($\delta^2\text{H}$) и трития (^3H) для подземных и поверхност-

ных вод Приморья были проведены в 2011–2012 гг. Полученные величины для источника Горячий ключ соответствуют инфильтрационному генезису вод [22]. Анализ данных показывает, что термальные источники имеют изотопные характеристики, которые показывают отчетливую широтную зависимость. Рассчитанный коэффициент облегчения данного вида вод составляет 4.84 ‰ на 1° широты для дейтерия и 0.59 ‰ на 1° широты для $\delta^{18}\text{O}$. Подчиняясь широтной зависимости, источник Горячий отличается наиболее «тяжелым» изотопным составом среди рассматриваемых объектов, а ист. Св. Елена, находящийся в верховье р. Максимовка, характеризуется наиболее «легким» изотопным составом и характеризуется небольшим кислородным сдвигом. Некоторое облегчение по кислороду для ист. Св. Елена вызвано взаимодействием термальных вод с водовмещающими породами. Изотопные различия термальных вод источников Горячий и Банный связаны, видимо, с расположением их областей питания: ист. Банный находится в низовье реки, ближе к морю, т.е. амплитуда рельефа между областью питания и разгрузки достигает больших значений, чем в ист. Горячий [22]. Хорошо известно, что с ростом высоты области питания градиенты $\Delta\delta\text{D}/\Delta h$ и $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta h$ составляют 1.5–4 ‰ и 0.15–0.5 ‰, соответственно [33].

Взаимодействие с вмещающими породами может приводить к фракционированию в содержании кислорода-18 и дейтерия. Обычно величина δD ведет себя более консервативно, чем $\delta^{18}\text{O}$, поскольку в породах количество кислорода резко преобладает над водородом. Это выражается в отклонении фигуративных точек от линии метеорных вод на диаграмме $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$. Содержание дейтерия в подземных водах региона, в общем, соответствует его содержанию в поверхностных водах, в то время как концентрация $\delta^{18}\text{O}$ сдвинута в сторону увеличения. Величину отклонения изотопного состава кислорода ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) от линии метеорных вод рассчитывают, используя уравнение Крейга [28]: $(\Delta\delta^{18}\text{O}) = \delta^{18}\text{O}(\text{изм.}) - \delta^{18}\text{O}(\text{расчетн.})$, где $\delta^{18}\text{O}(\text{изм.})$ – измеренная в воде величина, а $\delta^{18}\text{O}(\text{расчетн.}) = (\delta\text{D} - 10)/8$ – изотопный состав кислорода, рассчитанный по уравнению Крейга. Рассчитанная величина «кислородного сдвига» всех изученных вод в большинстве случаев не превышает ± 1.5 ‰.

Время циркуляции термальных вод от области питания до области разгрузки, или возраст вод, было оценено с помощью измерения трития. Известно, что тритий попадает в подземные и поверхностные воды с атмосферными осадками главным образом из стратосферы. Зная фоновое значение для поверхностных вод, можно оценить степень участия вод зоны

гипергенеза в формировании потока подземных вод. Фоновое содержание трития для поверхностных вод водосбора восточного Сихотэ-Алиня составляет 9.5–13.1 ТЕ [22]. Полученное значение источника Горячий ключ – 0.3 ТЕ.

Для определения времени пребывания (возраста) подземных вод исходными данными являются концентрации трития в атмосферных осадках территории. В настоящее время для расчета возраста подземных вод используют различные модели, а именно: поршневая модель, дисперсионная модель, модель полного перемешивания, модель смешения разновозрастных вод и т.д. Все эти модели и случаи их использования детально рассмотрены в монографии В.И. Ферронского и В.А. Полякова [20]. В данной работе расчеты времени пребывания воды в термальных водах были выполнены на основе поршневой модели. По этой модели порции воды, поступающие в систему в разные моменты времени, следуют друг за другом по линиям тока и не смешиваются. Поскольку в реальной среде всегда происходит смешение вод при их движении, то модель дает заниженное время пребывания воды в гидрологических системах. Преимущество модели заключается в том, что она позволяет оценить минимальное время пребывания воды в любой системе. Формула расчета возраста воды в точке опробования выглядит следующим образом:

$$t = (T_{1/2}/\ln 2) \ln C_0/C_1 = (1/\lambda) \ln C_0/C_1,$$

где t – возраст воды, λ – константа радиоактивного распада изотопа, C_0 – концентрация радиоактивного изотопа в области питания, C_1 – концентрация радиоактивного изотопа в точке опробования. Расчет времени транзита термальных вод источника Горячий ключ показал, что это воды достаточно длительного периода водообмена – 68.5 лет (по снегу) и 57.3 года (по дождю).

Это указывает на пространственную разобщенность зоны питания и зоны разгрузки термальных вод, а также подтверждает результаты гидрогеологических и гидрохимических наблюдений, показавших отсутствие непосредственного участия поверхностных и грунтовых вод в питании терм. Очевидно, что при смешении с пресными водами приповерхностных горизонтов количество трития было бы намного больше.

В 2008 г. пробы свободного газа из источника были проанализированы в Национальном университете Мексики (UNAM) д.г.-м.н. Ю.А. Тараном (табл. 2). Полученные данные показывают, что свободный газ представлен азотом и аргоном с незначительными примесями углекислого газа, метана и кислорода и довольно большим содержанием гелия. Соотношения $\text{Ar}-\text{N}_2-\text{CO}_2$ указывают на преимущественно атмосферное происхождение газов. Концентрации метана

Таблица 2. Состав спонтанных газов источника Горячий Ключ.

Компоненты	Ед. измер.	Период наблюдений		
		1962 **	2000–2007*	2013
N ₂	об. %	99.4	72.5–97.2	98.3
O ₂		0.4	2.23–10.36	0.15
CO ₂		-	0.57–2.15	0.2
CH ₄		-	0.0044–0.019	0.12
H ₂ S		0.2	-	-
Ar		1.26	-	1.22
H ₂		-	-	0.001
He		0.068		0.056
N ₂ /Ar				80.6
N ₂ /He				1760
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$	‰ (VPDB)			-37
$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	‰ (VPDB)			-21

* – данные Челноков А.А. и др. [23], ** – данные Кирюхина В.А. и др. [7]. VPDB – относительно эталона углерода карбоната кальция *Belemnitella americana* позднемелового возраста из формации PD со значением $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C} = 1123.72 \times 10^{-5}$.

и углекислого газа в термальных водах хоть и незначительны (0.12 и 0.2 об. %, соответственно), но превышают значения для атмосферного воздуха в 600 и в 6.4 раза, соответственно. Это объясняется тем, что растворенный в поверхностных водах кислород попадает в область питания термальных вод, окисляя органическое вещество, содержащееся в мезозойских отложениях. Далее, полученный углекислый газ способствует выщелачиванию горных пород, после чего сам частично восстанавливается до метана, а частично растворяется в виде гидрокарбонат-иона, о чем свидетельствуют значения $\delta^{13}\text{C}$ в метане (-37 ‰ – метан термогенного происхождения) и $\delta^{13}\text{C}$ в углекислом газе (-21 ‰ – углекислый газ органического происхождения), входящим в состав спонтанных газов термальных вод.

Микробиологические исследования

Функционирование любой экосистемы, включая природные воды, как части биосферы, невозможно без микроорганизмов, являющихся участниками геохимических циклов элементов [2, 27]. К настоящему времени достаточно изучен вопрос значения различных физиологических групп бактерий в процессах формирования химического состава минеральных вод [10]. Одна из главных функций микроорганизмов подземных вод – превращение и деструкция различных органических и минеральных веществ. Биогенное происхождение в подземных водах могут иметь: сульфаты, нитриты, нитраты, углекислота, метан, азот, сероводород [17, 19].

Проведенные микробиологические исследования показали, что микроорганизмы широко распространены в термальных водах источника Горячий ключ и участвуют в геохимических циклах элементов. В ходе наблюдений (2012–2013 гг.) с участием микроорганизмов наиболее активно в термальных водах протекали процессы цикла углерода и азота (табл. 3). В цикле углерода основное участие принимали микроорганизмы сапрофиты-олиготрофы (олиготрофы) и сапрофиты-копиотрофы (копиотрофы), которые разлагали органическое вещество термальных вод до углекислого газа и воды, внося тем самым вклад в общее содержание CO₂ в источнике. Численность копиотрофов в термальных водах в течение года варьировала от 4.0×10^2 до 1.2×10^3 кл/мл и в среднем была относительно невысока, что может быть связано с пониженным содержанием органического углерода в воде (табл. 1, 3). Низкая концентрация в термальных водах органических веществ отразилась на присутствии в воде более высокого в сравнении с копиотрофами количества олиготрофов. Численность олиготрофов была в целом стабильна в течение года, и ее средние значения составляли 1.8×10^3 кл/мл. В составе биоценоза термальных вод присутствовали как аэробные, так и анаэробные формы сапрофитов, при этом содержание анаэробных форм бактерий было в 2.5 раза выше.

В цикле азота в термальных водах принимали участие все исследуемые физиологические группы бактерий, но их численность значительно варьировала в разные сезоны года от 0 до 1.4×10^4 кл/мл, при этом наибольшее количество бактерий в среднем было отмечено в летний сезон, наименьшее – в весенний период, что, возможно, связано с подавлением микробных ценозов бактериями группы кишечной палочки, обнаруженными в высоких титрах в весенний сезон (табл. 3). Численность гетеротрофных нитрификаторов, осуществляющих окисление аммонийного азота с образованием нитритов и нитратов, была наиболее высокой во все сезоны года, что совпадало с низкими концентрациями аммония в источнике (табл. 1). Развитие автотрофных нитрификаторов, вероятно, было ограничено конкуренцией за ресурс (NH₄) со стороны гетеротрофных нитрификаторов из-за более медленного роста автотрофов. Наибольшая численность микроорганизмов, способных к денитрификации (восстановление нитратов до молекулярного азота), была отмечена в осенний сезон (табл. 3).

Микроорганизмы, участвующие в превращениях соединений серы, были менее распространены в термальных водах Горячий ключ. Наибольшее развитие получили тионовые бактерии, процесс метаболизма которых связан с образованием серы. Численность ти-

Таблица 3. Сезонная динамика численности различных функциональных групп микроорганизмов, принимающих участие в геохимических циклах углерода, азота, серы, железа и марганца.

Функциональные группы микроорганизмов, кл/мл	Источник/период наблюдений					
	Термальный источник Горячий ключ / 2012–2013			Ручей Теплый ключ / 2012–2013		
	лето	осень	весна	лето	осень	весна
Микроорганизмы геохимического цикла углерода, кл/мл						
Сапрофиты-копиотрофы	6.1×10^2	4.0×10^2	1.2×10^3	1.3×10^6	9.7×10^3	1.4×10^4
Олиготрофы	1.7×10^3	2.5×10^3	1.1×10^3	9.0×10^5	9.0×10^3	1.1×10^4
Микроорганизмы геохимического цикла азота, кл/мл						
Азотфиксаторы	0.6×10^2	0.5×10^2	0.1×10^2	7.0×10^4	9.0×10^2	9.0×10^2
Аммонификаторы	2.0×10^2	1.0×10^2	0	0	0	0
Автотрофные нитрификаторы	2.5×10^2	0.5×10^2	0	0	0	0
Гетеротрофные нитрификаторы	1.4×10^4	1.1×10^4	1.2×10^3	1.2×10^5	1.3×10^4	6.1×10^3
Денитрификаторы	4.5×10^2	2.5×10^3	0	0	0	0
Микроорганизмы геохимического цикла серы, кл/мл						
Тионовые бактерии	0.45×10^2	0.9×10^2	0.9×10^1	0.9×10^2	0.1×10^2	0
Сульфатредукторы	0	0	0	0	0	0
Микроорганизмы геохимического цикла железа и марганца, кл/мл						
Железоокисляющие бактерии	0.1×10^2	0	0	0	0	0
Железовосстанавливающие бактерии	1.2×10^1	0	0	1.0×10^2	0	0
Марганцеокисляющие микроорганизмы	0	0	1.4×10^1	1.2×10^3	0	0
Марганцевосстанавливающие бактерии	0	0	0.4×10^2	9.4×10^3	0	1.8×10^3
БГКП*	0	0	0.8×10^3	0	0	0

Примечание. БГКП – бактерии группы кишечной палочки.

оновых бактерий в источнике варьировала от 0.9×10^1 до 0.9×10^2 кл/мл, при этом наибольшие количества микроорганизмов были отмечены в осенний сезон. Сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих сульфаты до сероводорода, обнаружено не было. Минимальные средние значения численности бактерий в исследуемый период в термальных водах были отмечены для микроорганизмов цикла железа и марганца, что возможно связано с низкими концентрациями этих элементов в источнике, а также небольшим количеством органического углерода (табл. 1). Таким образом, в термальных водах Горячий ключ в среднем по численности преобладали процессы цикла азота (60.7 %) и углерода (38.2 %), при этом доминировали микроорганизмы функциональных групп азота (рис. 6).

Особенностью вод ручья Теплый ключ являлось увеличение численности функциональных групп микроорганизмов в летний сезон при прогреве воды и снижение количества бактерий в осенне-весенний период при ее охлаждении (табл. 3). Основную роль в круговороте веществ играли микроорганизмы цикла углерода (96.7 %), азота (2.8 %) и марганца (0.4 %) (рис. 6). В цикле углерода в ручье по численности доминировали сапрофиты-копиотрофы, где их коли-

чество в среднем составляло 4.4×10^5 кл/мл. При этом среднее содержание микроорганизмов циклов углерода в ручье было значительно выше, чем в термальных водах, что, возможно, связано с более высоким содержанием органических веществ в ручье и более благоприятными условиями для развития данной физиологической группы бактерий (рис. 6). Среди микроорганизмов преобладали аэробные формы бактерий, что свидетельствует о более высоком содержании кислорода в этой точке. Цикл азота в ручье осуществляли микроорганизмы азотфиксаторы и гетеротрофные нитрификаторы, численность которых в среднем составляла 2.9×10^4 кл/мл и 4.6×10^4 , соответственно (табл. 3). В цикле марганца принимали участие марганцеокисляющие и марганцевосстанавливающие микроорганизмы, численность которых составляла в среднем 4.0×10^2 и 3.7×10^3 кл/мл и была выше, чем в термальных водах.

В результате выполнения исследований были выделены накопительные и чистые культуры микроорганизмов различных функциональных групп, способных расти в щелочных условиях среды (рН 8.0–9.0) при температурах (28–30°C). Среди микрофлоры, распространенной в термальных водах Горячий

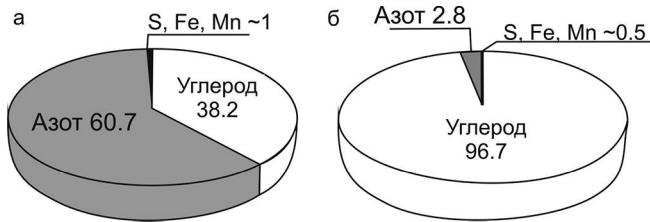


Рис. 6. Среднее процентное содержание микроорганизмов, участвующих в геохимических циклах углерода (С), азота (N), серы (S), железа (Fe) и марганца (Mn) в термальных водах Горячий ключ (а) и ручье Теплый ключ (б).

ключ, доминировали непигментированные подвижные грамотрицательные палочковидные бактерии. Они составляли 91 % выделенных штаммов. По типу метаболизма 76.6 % из них относились к факультативно анаэробным бактериям, 33.3 % которых сбраживали глюкозу, 16.6 % – сахарозу, 6.6 % – лактозу, 13.3 % выделяли газ при брожении, 16.6 % синтезировали уреазу, 13.6 % из исследованных штаммов образовывали H_2S .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены сезонные, годовые наблюдения за гидродинамическими, гидрохимическими, а также микробиологическими параметрами подземных термальных вод источника Горячий ключ, которые позволили получить данные по генезису термальных вод, оценить температуры и глубины их формирования, определить время циркуляции вод.

Установлено, что нагретые в трещиноватых кремнистых породах верхней перми до температуры более $30^{\circ}C$ подземные воды не претерпевают значительных сезонных колебаний температуры в разрезе года и изменяют свой химический состав лишь под влиянием процессов преобразования вещества вмещающих пород.

Термальные воды имеют атмосферный генезис. В отсутствие легкорастворимых горных пород и агрессивных сопутствующих газов (потока глубинного CO_2 , H_2S , Cl и др.), даже при наличии повышенной температуры, процессы перехода элементов в раствор остаются замедленными, что обуславливает их низкую минерализацию. Вследствие этого воды остаются недосыщенными к большинству минералов водовмещающих пород. Оцененная с помощью геотермометров температура глубинного резервуара составляет не более $100^{\circ}C$, что указывает на глубину проникновения атмосферных вод на 1–2 км. Присутствие гелия и метана, а также отсутствие характерных для вулканических и геотермальных областей газов, указывает на связь с Центрально-Сихотэ-Алинским разломом.

Особенности химического состава, низкое содержание органики, наличие восстановительной обстановки в термальных водах Горячий ключ влияет на развитие разнообразных функциональных групп бактерий, что в целом создает в них специфический микробиологический пейзаж. Наибольшее развитие в термальных водах имеют гетеротрофные нитрификаторы и сапрофиты-олиготрофы (цикл азота и углерода), в ручье Теплый ключ – сапрофиты-копиотрофы и гетеротрофные нитрификаторы (цикл углерода и азота). При этом микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности также оказывали влияние на общее содержание в термальных водах органических веществ, сульфатов, нитритов, нитратов, углекислого газа и азота.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-05-00243, 14-05-00171, 14-05-31153, РФФИ № 14-17-00415

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бажанов В.А., Олейник Ю.Н. Геологическая карта Приморского края. 1:1 000 000. М-во геологии СССР, ППГО. г. Владивосток, 1986.
2. Данилова Э.В., Бархутова Д.Д., Брянская и др. Влияние экологических условий на распределение функциональных групп микроорганизмов в минеральных источниках Хойто-Гол (Восточные Саяны) // Сиб. эколог. журн. 2009. № 1. С. 45–53.
3. Замана Л. В. Фтор в азотных термах Забайкалья // Геология и геофизика. 2000. Т. 41, № 11. 3. С. 1575–1581.
4. Замана Л.В. Петрогенная геохимическая модель азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия: Материалы междунар. науч. конф. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 199–204.
5. Замана Л. В. Аскарлов Ш.А. Физико-химические характеристики азотных термальных источников бассейна реки Кыра (Юго-Восточное Забайкалье) // Ученые зап. Забайкальского гос. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. № 1. С. 173–178.
6. Калитина Е.Г. Микроорганизмы термальных вод как индикаторы антропогенного загрязнения // Вестн. ОГУ. 2013. № 10. С. 92–94.
7. Кирюхин В.А., Резников А.А. Новые данные по химическому составу азотных терм юга Дальнего Востока // Вопросы специальной гидрогеологии Сибири и Дальнего Востока России. Иркутск, 1962. С. 71–83.
8. Крайнов С. Р., Швец В. М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 285 с.
9. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 285 с.
10. Кузьякина Т.И., Хурина О.В. Участие микроорганизмов в превращениях соединений азота в антропогенном водоеме (оз. Култучное, Камчатка) // Успехи современного естествознания. 2007. № 9. С. 93–94.
11. Ломоносов И. С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 168 с.

12. Нетрусова А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие. М.: Академия, 2005. 608 с.
13. Обжиров А.И., Гресов А.И., Шакиров Р.Б., Агеев А.А., Верещагина О.Ф., Яновская О.С., Пестрикова Н.Л., Коровицкая Е.В., Дружинин В.В. Метанопроявления и перспективы нефтегазоносности Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 2007. С. 167.
14. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
15. Посохов Е.В. По поводу статьи А.А. Алексева "Фтор в акратотермах" // Геохимия. 1957. № 4. С. 346–347.
16. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего Востока. Владивосток: ДВПИ, 1988. С. 8–17.
17. Саввичев А.С. и др. Микробные процессы циклов углерода и серы в Белом море // Микробиология. 2008. Т. 77, № 6. С. 824–825.
18. Таран Ю.А., Юрова Л.М. Пейффер Л. Факторы, определяющие концентрации редкоземельных элементов в водах гидротермальной системы вулкана Эль Чичон, Мексика. Томск: НТЛ, 2012. 351 с.
19. Татаринцов А. В., Данилова Э.В., Ялович Л.И. и др. Бактериальные сообщества термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) и экогеологические условия их формирования // Геохимия. 2010. № 2. С. 164–175.
20. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Науч. мир, 2009. 632 с.
21. Фтор и его соединения. Т. 1 / Под ред. Дж. Саймонса; перевод Я. М. Варшавского. М.: Ин. лит-ра, 1953.
22. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России // Тихоокеан. геология. 2012. Т. 31, № 2. С. 75–86.
23. Челноков А.А., Челноков Н.А., Челноков Г.А. Гидрогеологические условия формирования источника Горячий в Приморском крае: Материалы XIX Всерос. совещ. по подземным водам Востока России. Тюмень: Тюмен. дом печати, 2009. С. 419–422.
24. Чудаев О.В., Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 213 с.
25. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Edmunds W.M., Shand P. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 156 с.
26. Шуляренко А.В. Фтор в природных водах // Гидробиол. журн. 2003. № 1. С. 76–91.
27. Barton H.A., Northup D.E. Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives // J. Cave and karst studies. 2007. V. 69, N 1. P. 163–178.
28. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
29. Giggenbach, W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988. 52. P. 2749–2765.
30. Hounslow, A.W. Water Quality Data – analysis and Interpretation // CRC Press LLC, 1995. 85 p.
31. Möller, E. Rosenthal, P. Dulski and S. Geyer. Characterization of recharge areas by rare earth elements and stable isotopes of H₂O // The Water of the Jordan Valley Scarcity and deterioration of groundwater and its impact on the regional development, Heinz Hötzl, Peter Möller and Eliahu Rosenthal Springer Berlin Heidelberg, 2008. P. 123–148.
32. User's guide AQUACHEM – A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Waterloo, 2005. 70 p.
33. Yourtcever Y, Gat J.R. Stable Isotope hydrology. Viena: IAEA, 1981. P. 103–142.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

G.A. Chelnokov, E.G. Kalitina, I.V. Bragin, N.A. Kharitonova

Hydrochemistry and genesis of thermal waters Goriachiy Kliuch, Primorye (Far East of Russia)

The paper presents original data on hydrochemical, microbiological and isotope composition of the nitric thermal waters Goriachiy Kliuch (Primorye). A year-round study was first made of the thermal water state and environmental conditions that revealed that underground waters heated over 300C in fractured siliceous rocks of the Upper Permian, don't undergo considerable seasonal fluctuations of temperature and discharge during the year, and minor seasonal changes of a chemical composition result from water-rock-organic interaction. Isotope investigations ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and 3H) indicate the atmospheric origin of the thermal waters and a long period of circulation over 50 years. When readily slacking rocks and aggressive gases are absent, transport of elements into water delayed causing a low mineralization of waters. The temperature of thermal waters depends on the depth of their circulation that is about 1-2 km. The processes of a cycle carbon and nitrogen were found to be most active in the thermal waters with participation of microorganisms.

Key words: nitric thermal waters, genesis, fluorine, isotopes, Primorye, Far East of Russia.