

**ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА
(ОХОТОМОРСКОЕ ПОБЕРЕЖЬЕ, ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)**

**Г.А. Челноков¹, И.В. Брагин¹, Н.А. Харитонов^{1,2}, И.А. Александров^{1,4}, В.В. Ивин¹,
Б.И. Челнокова³**

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: geowater@mail.ru

²ФГБОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, г. Москва, 119991

³Владивостокский филиал ФГБНУ «Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания» – Научно-исследовательский институт медицинской климатологии и восстановительного лечения, ул. Русская 73-г, г. Владивосток, 690105

⁴ФГАОУВО Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, 690950

Поступила в редакцию 7 сентября 2018 г.

В статье приведены оригинальные данные по изотопно-химическому составу природных вод (азотных термальных, холодных подземных и поверхностных), а также водовмещающих пород Ульского проявления термоминеральных вод (Охотоморское побережье Хабаровского края). Впервые получены данные о содержании в исследуемых подземных и поверхностных водах изотопов кислорода и водорода, элементов редкоземельной группы, объемной активности радона. На основе данных автоматического мониторинга физических параметров термальных вод установлены их гидрогеологические характеристики и дана оценка бальнеологических свойств. Полученные результаты показывают, что азотные термальные воды Ульского источника являются атмосферными, однако присутствующие в данных водах индикаторные химические элементы отражают влияние на их параметры и глубинных высокотемпературных процессов. Установлено, что за период наблюдений воды, нагретые в трещиноватых палеоценовых гранитах до 31°C, не претерпевают значительных температурных колебаний и изменяют свой химический состав лишь под влиянием взаимодействия с водовмещающими породами. Профили распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) термальных вод отражают распределение РЗЭ водовмещающих гранитоидов и указывают на то, что область циркуляции термальных вод ограничена областью распространения палеоценовых гранитов Бекчиулского массива. Оцененная с помощью геотермометров температура глубинного резервуара не превышает 80°C, что может свидетельствовать о глубине циркуляции вод не более 1–2 км.

Ключевые слова: термальные воды, гидрогеохимия, изотопы, РЗЭ, радон, бальнеология, Ульский источник, Хабаровский край, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

Проявления термальных вод, локализованные на побережье континентальной части юга Дальнего Востока России, привлекают большое внимание широкого круга специалистов [3, 8, 13, 14, 18], однако вследствие их отдаленности от крупных населенных пунктов и труднодоступности остаются слабоизученными.

Источник минеральных вод Ульский расположен в Николаевском районе Хабаровского края, в 6 км юго-восточнее п. Многовершинное (рис. 1), находится в левом борту правого притока реки Правая Тывлинка. Минеральные воды используются местными жителями для приема ванн, без медицинских показаний.

Первые геологические обследования территории реки Тывлинка проводились в еще 1955 г. (Кесслер Л.А), однако специальных гидрогеологических работ не выполнялось до 1987 г. [12]. Стоит отметить, что первое описание источника сделано Г.С. Ведерниковым еще в середине прошлого столетия (1956 г.), однако первый неполный химический анализ минеральной воды был проведен только в 2006 г. [8].

Основной целью данной работы являлось изучение условий формирования и генезиса термальных вод и газов Ульского термоминерального проявления. Для этого на месте разлива источника были проведены наблюдения за физическими параметрами

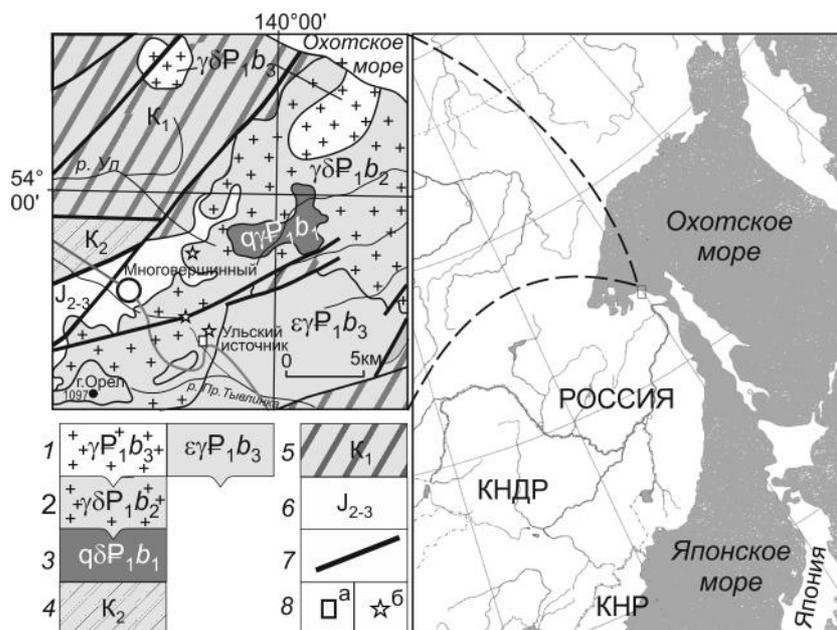


Рис. 1. Обзорная геологическая карта района расположения источника Ульский [15].

1–3 – палеоцен. Бекчиулский комплекс диорит-гранитовый плутонический: 1 – третья фаза – граниты, лейкограниты, умеренно-щелочные граниты, 2 – вторая фаза – гранодиориты, граносиениты, гранодиорит-порфиры, 3 – первая фаза – кварцевые диориты, кварцевые монзониты, диориты, монзониты; 4 – позднемеловой сусанинский андезитовый вулканический комплекс – андезиты, трахиандезиты, андезибазальты, туфы дацитов, туфопесчаники, углистые аргиллиты; 5 – раннемеловой мариский трахиандезибазальтовый вулканический комплекс – метабазаальты, вулканические брекчии, туфы, туффиты, туфогенные алевролиты; 6 – средняя-поздняя юра. Лимурчанская толща – алевролиты, аргиллиты, переслаивание алевролитов и песчаников, кремнисто-глинистые породы, спилиты; 7 – разломы; 8 – места отбора проб: а – источник Ульский и поверхностные воды, б – места отбора образцов гранитоидов и подземных вод.

подземных вод (температура, электропроводность и уровень воды), что в совокупности с изотопно-геохимическими данными позволило установить динамику процессов, влияющих на формирование данного термального проявления. Кроме того, впервые проведена оценка свойств термальной воды с бальнеологических позиций.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Особенности истории геологического развития территории, многообразие типов водовмещающих пород, наличие разноплановой разломной тектоники обусловили очень сложные гидрогеологические условия, геотермическую и гидрохимическую обстановку.

Ульское проявление термальных вод расположено в северной части Сихотэ-Алинского орогенного пояса и приурочено к Бекчиулскому гранитоидному массиву, площадь которого составляет около 250 км² (рис. 1). По данным ГГК-200 гранитоиды отнесены к верхнеудоминскому габбро-гранитовому комплексу [6], а в результате ГГК-1000 выделены в самостоятельный бекчиулский диорит-гранитовый плутонический комплекс [14] (рис. 1). Возраст пород принят

палеоценовым. В плане Бекчиулский массив имеет форму овала, вытянутого в северо-восточном направлении согласно с направлением основных складчатых структур, и его положение контролируется глубинным разломом северо-восточного простирания. Секущие массив разрывные нарушения также имеют преимущественно северо-восточное простирание (рис. 1). Наблюдаемые в пределах массива провисы кровли представлены верхнеюрскими и нижнемеловыми осадочными образованиями и верхнемеловыми вулканитами. Контакты с вмещающими породами широко варьируют от очень крутых до очень пологих, местами они инъекционные [15]. Породы интенсивно ороговикованы на глубину до 4 км.

Массив имеет трехфазное строение (рис. 1). Породы первой фазы слагают крупное (примерно 10×2 км) тело субширотного простирания с близмеридиональным ответвлением, расположенное в северной части массива (рис. 1). Они представлены кварцевыми диоритами, диоритами и монзонитами. Состав пород варьирует от нормальных до умеренно-щелочных разновидностей при преобладании последних. Породы второй фазы в пределах Бекчиулского плутона имеют наибольшее распространение и явля-

ются водовмещающими для Ульского источника термальных вод (рис. 1). Породы представлены биотит-роговообманковыми и пироксен-роговообманковыми гранодиоритами и граносиенитами. Для них характерны постепенные взаимные переходы и широкие вариации структур. В глубоких врезках породам фазы свойственны средне- и крупнозернистые структуры, которые по направлению к кровле сменяются мелкозернистыми и порфиroidными [15]. По периферии массива гранитоиды второй фазы содержат до 10 % переработанных ксенолитов вмещающих осадочных и магматических пород размером 0.9–1.5 м. По петрохимическим особенностям гранодиориты и граносиениты отличаются от пород первой фазы более высокими значениями калиево-натриевого соотношения [15]. Породы второй фазы прорваны дайками и телами гранитоидов третьей фазы. С породами первой и второй фаз связаны кварцевые метасоматиты, развитые в эндо- и экзоконтактовых зонах крупных интрузивных тел. Субщелочные граниты, биотитовые и роговообманково-биотитовые граниты, субщелочные и аплитовидные лейкограниты третьей фазы прорывают гранитоиды второй фазы и слагают центральную и юго-западную части Бекчиулского массива (рис. 1).

В гидрогеологическом отношении в пределах района выделяются: водоносный горизонт четвертичных аллювиальных отложений (aQ_{IV}) и водоносная зона интрузивных и метаморфических образований палеогена (γP). Выход трещинно-жильных термальных вод Ульского источника (от $+26^{\circ}C$ до $+32^{\circ}C$) и родники с повышенной до $+14^{\circ}C$ температурой приурочены к разрывным нарушениям интрузивных образований палеогена (γP) [12]. Водовмещающими являются трещиноватые граниты. Содержат в основном напорные и безнапорные пресные воды. Дебит родников не превышает 0.15 л/с. Минерализация – 0.1–0.2 г/л.

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

По химическому составу термальные воды источника в основном пресные (150–186 мг/л), гидрокарбонатно-сульфатные натриевые (с преобладанием гидрокарбонат-иона). В некоторых анализах фиксируется повышенное содержание кремнекислоты 45.0–56.4 мг/л. Поверхностные воды ручья относятся к гидрокарбонатно-хлоридным натриево-кальциево-магниевым, с низкой общей минерализацией (30–40 мг/л) и нейтральным значением pH (6.8–7.2). Содержание кремнекислоты – 8–12 мг/л.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С помощью автономных регистраторов впервые выполнена термометрическая съемка Ульского проявления термальных вод, проведены детальные наблюдения за режимом подземных вод и гидрогеохимическими параметрами. В месте выхода источника термальной воды был установлен автономный термометр-регистратор (Solinst LTC F100/M30), фиксирующий температуру и электропроводность воды с интервалом 1 час. Точность регистрации $\pm 0.21^{\circ}C$. Полученные данные позволили проследить колебания температур термальных вод источника и температуры воздуха в летний период. Это позволило установить влияние атмосферных осадков на температурный режим термальных вод источника. Измерение объемной активности радона проводилось с помощью радоновой станции CPC-05 (НТМ-Защита) и портативного измерителя объемной активности радона – Sirad.

Геохимическое опробование проводилось по стандартной методике. Нестабильные параметры природных вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 μm . Пробы вод и пород были проанализированы на макро- и микроэлементы в сертифицированной лаборатории ДВГИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы в воде определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS Agilent 7500, Agilent Techn., США) (аналитики Бахарева Г.А., Романова Т.Ю.). Определение в породах содержания главных элементов, H_2O , потерь при прокаливании и SiO_2 выполнено методом гравиметрии (аналитик Алексеева Л.А.). Определение содержания остальных элементов выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 7600 Duo (аналитики Горбач Г.А., Ткалина Е.А., Хуркало Н. В.). Определение содержания микроэлементов в породах выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500c (аналитик м.н.с. Д.С. Остапенко).

Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}O$, δ^2H) не фильтровались, отбирались в стеклянную посуду. Изотопный анализ кислорода и водорода воды выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ (исп. Т.А. Веливецкая). Подготовка проб воды для изотопного анализа проведена по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углеводе. Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали изотопные стандарты, распространяемые Международным агентством по атомной энергии (Вена): VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) $\delta^{18}O = (0.0) \text{ ‰}$; $\delta D =$

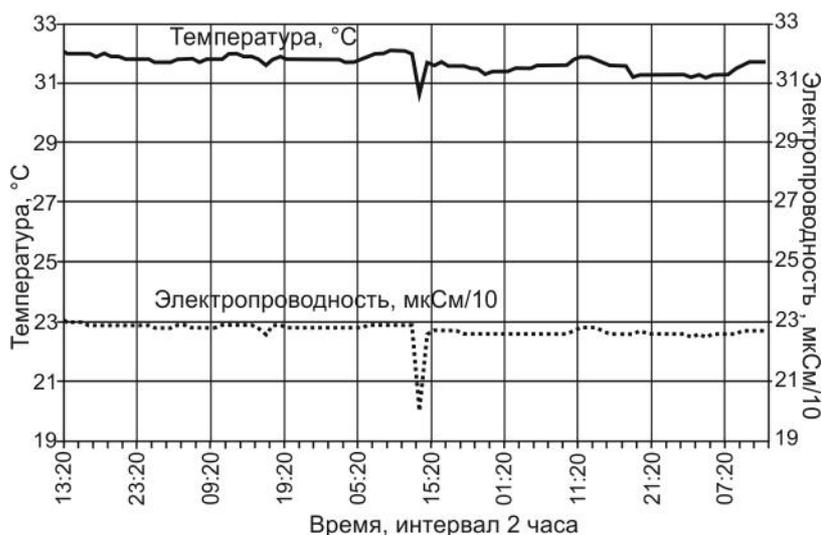


Рис. 2. Колебания температуры и электропроводности термальных вод Ульского источника. Интервал с 6 по 9 сентября 2017.

(0.0) ‰. Воспроизводимость результатов при анализе данной серии образцов контролировали повторными измерениями лабораторного стандарта. Воспроизводимость результатов составила в среднем ± 0.1 ‰ и ± 0.3 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и δD , соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогеологический мониторинг

Выход термальной воды на поверхность представляет бассейн размерами $2 \times 1.5 \times 0.8$ м, укрепленный досками. Вода со слабым дебитом поступает со дна, а слив происходит через край. Для автоматической регистрации температуры и электропроводности (минерализации) термальной воды в колодце был установлен автономный регистратор Solinst (Канада). Были получены кривые изменений температуры и минерализации подземных вод источника (рис. 2). За период наблюдений температура источника изменялась в пределах (абсолютный минимум и максимум) от $+30.6^\circ\text{C}$ до $+32.1^\circ\text{C}$. Среднесуточная температура не понижалась ниже 31.8°C . Минерализация источника изменялась от 200 до 231 мкСм (среднее значение 228.3 мкСм).

Анализ полученных данных показывает, что абсолютный минимум температуры воды в колодце (30.6°C) наблюдался один раз 18.06.2017 г. До этого времени температура колебалась в пределах 31.6° – 32.1° (средняя $31.86^\circ \pm 0.21^\circ$). После этого температура стала расти, но не поднялась выше $+31.8^\circ\text{C}$. Изменения минерализации коррелируют с изменениями температуры (рис. 2). Наиболее очевидным объяснением зависимости падения температуры и общей

минерализации может быть поступление небольших количеств пресных вод (дожди), т.к. колодец не имеет защиты от атмосферных осадков.

Минералогия и геохимия водовмещающих пород

Химический состав гранитоидов был изучен как непосредственно в пределах термальной площадки Ульского источника, так и на водоразделах. Также были использованы данные фондовых материалов.

Как уже отмечалось, Бекчиулский массив сложен породами трех фаз. В пределах областей питания Ульского источника все изученные породы относятся ко второй фазе и представлены гранодиоритами. Породы светло-серые мелко-, среднезернистые, часто порфирированные, трещиноватые, интенсивно измененные гидротермальными процессами с образованием большого количества вторичных минералов (эпидот, биотит, серицит, хлорит, сульфиды, монтмориллонит, флюорит, сфен) [12]. Минеральный состав: кварц (15–25 %), калиевый полевой шпат (15–25 %), андезин (35–50 %), роговая обманка (5–15 %), биотит (2–8 %), клинопироксен (0–6 %). При переходе в граносиениты увеличивается количество калиевого полевого шпата (до 40–45 %), биотита и пироксена. По составу темноцветных минералов породы подразделяются на биотит-роговообманковые и пироксен-роговообманковые, в единичных случаях наблюдаются чисто амфиболовые и пироксен-биотит-амфиболовые разновидности. Наибольшие содержания биотита и пироксена характерны для граносиенитов. Акцессорные минералы: апатит, циркон, сфен, магнетит, в граносиенитах появляется рутил.

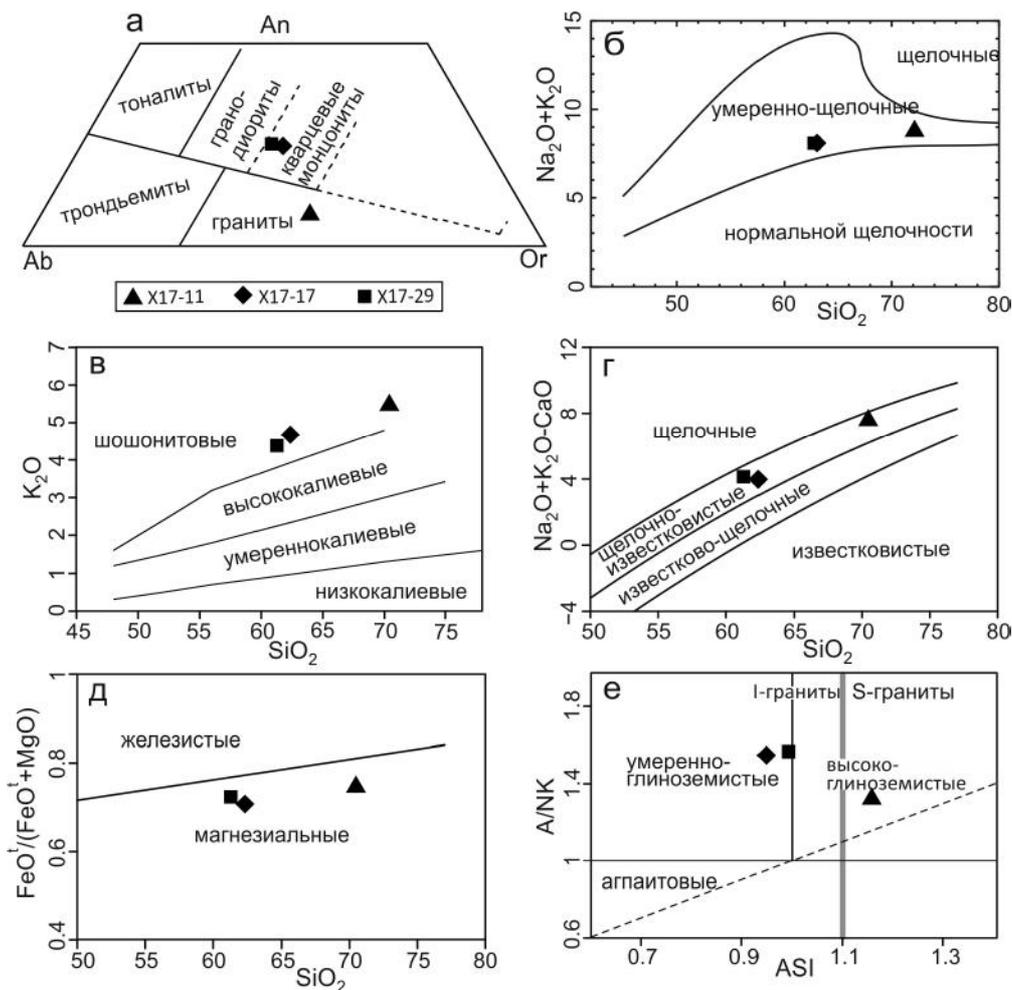


Рис. 3. Петрохимические характеристики изученных гранитоидов на диаграммах: а – анортит An – ортоклаз Or – альбит Ab [25]; б – $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; в – $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ [26]; г – $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ [23]; д – $\text{SiO}_2 - \text{FeO} / (\text{FeO} + \text{MgO})$ [23]; е – ASI – A/NK, где $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} - 1.67\text{P}_2\text{O}_5)$, $\text{A/NK} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ в мольных количествах [23].

Гранодиорит-порфиры содержат 30–45 % фенокристаллов размером до 5 мм в поперечнике, представленных плагиоклазом, роговой обманкой и биотитом. Основная кварц-полевошпатово-роговообманковая масса гипидиоморфнозернистой структуры содержит акцессорные апатит, сфен, магнетит. По петрохимическим особенностям гранодиориты и граносиениты отличаются высокими значениями калиево-натриевого соотношения.

Гранитоиды обогащены кобальтом, никелем, медью, ванадием, оловом; гранодиориты и граносиениты второй фазы характеризуются более высокими (в 1.5–4 раза), чем кларковые, концентрациями золота.

Исследованные образцы представлены кварцевыми монцонитами и гранитом (рис. 3 а, табл. 1). Породы относятся к умеренно-щелочным щелочно-известковистым магниезальным гранитоидам шошо-

нитовой серии (рис. 3 б-д). Кварцевые монцониты характеризуются умеренной глиноземистостью, а гранит высоко глиноземистый (рис. 3 е). Калий преобладает над натрием во всех образцах ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ для кварцевых монцонитов в пределах 1.29–1.42, для гранита – 1.78). Для пород характерны сильно дифференцированные спектры распределения редкоземельных элементов ($\text{La}/\text{Yb}_N = 19$) и, как правило, ярко выраженная отрицательная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.55$ у гранита и 0.71–0.83 у кварцевых монцонитов) (рис. 4).

Содержание Sr и Ba в кварцевых монцонитах более чем в два раза превышает данные показатели у гранита (516–814 vs. 235 и 781–1040 vs. 235 г/т, соответственно), что согласуется с более низким содержанием кальция у последнего и свидетельствует о фракционной кристаллизации плагиоклаза. Общее содержание редких земель 130–195 г/т. Цериевая ано-

Таблица 1. Содержания главных и редкоземельных элементов в породах.

Элемент	КН 17-29	КН 17-11	КН 17-17	Элемент	КН 17-29	КН 17-11	КН 17-17
	мас. %				г/т		
SiO ₂	61.27	70.43	62.37	La	31.23	52.19	37.36
TiO ₂	0.45	0.31	0.58	Ce	53.03	81.83	68.23
Al ₂ O ₃	16.34	14.47	16.24	Pr	6.46	10.41	7.91
Fe ₂ O ₃	5.61	2.08	5.43	Nd	22.33	33.59	26.76
MnO	0.16	0.10	0.12	Sm	4.30	4.84	5.39
MgO	1.91	0.64	2.01	Eu	1.14	0.784	1.15
CaO	3.73	0.98	4.00	Gd	3.90	3.63	4.20
Na ₂ O	3.45	3.07	3.28	Tb	0.390	0.527	0.595
K ₂ O	4.38	5.46	4.67	Dy	2.79	2.93	3.58
P ₂ O ₅	0.31	0.10	0.25	Ho	0.490	0.491	0.690
H ₂ O-	0.12	0.76	0.16	Er	1.98	1.93	1.99
ППП	2.37	1.73	1.07	Tm	0.297	0.235	0.326
Сумма	100.10	100.12	100.17	Yb	1.40	1.21	1.81
				Lu	0.244	0.216	0.270

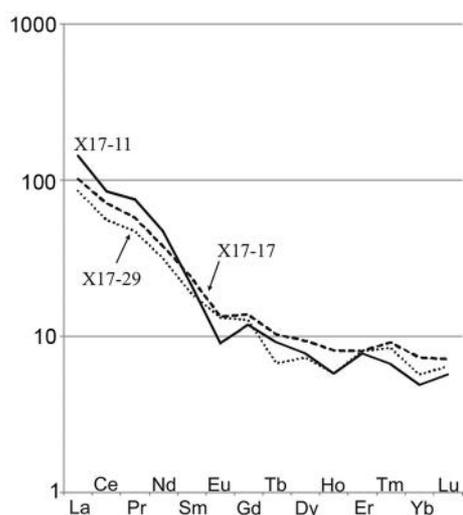


Рис. 4. Нормированное к хондриту [28] распределение РЗЭ в изученных породах.

малая слабая отрицательная ($Ce/Ce^* = 0.8-0.9$). Породы деплетированы Nb, Ta и Ti.

Гидрогеохимия

Химический состав изученных термальных и холодных вод приведен в таблице 2. По основному ионному составу подземные термальные воды Ульского источника относятся к сульфатно-гидрокарбонатным натриевым водам, с повышенным содержанием кремния. Реакция воды щелочная. Геохимическая обстановка восстановительно-глеевая ($Eh \sim 0$). Температура воды 31.8°C. Воды слабогазирующие, химический состав газов был исследован в 1986 г. при проведении разведочных работ [12]. Сопутствующие газы характеризуются преобладанием азота

($N_2 = 91-94$ объем. %), на втором месте находится кислород (2.5–6.5 объем. %). Содержания метана и гомологов низкие (0.00001–0.00015 объем. %), что близко к значениям атмосферного воздуха, но не превышает его. Во время нашего опробования выделения в бассейне свободных газов не наблюдалось. Учитывая существующую конструкцию термального бассейна и слабую растворимость азота в воде, можно предположить, что поток сопутствующих газов в пределах термальной площадки слабый или рассеян по площади. Для получения надежных данных по содержанию и составу сопутствующих газов необходимо проводить дополнительные работы. Общая α -радиоактивность воды составляет 0.0013 Бк/дм³, общая β -радиоактивность не превышает 0.3 Бк/кг. Дебит источника составляет 0.01 л/с.

На диаграмме Пайпера (рис. 5) видно, что термальные воды Ульского источника, отличаются по химическому составу от поверхностных и подземных вод, формирующихся в гранитных массивах на водоразделах.

Значения органического углерода может указывать на различные источники и объемы поступления органического вещества в термальные воды ($C_{орг.} = 0.4$) и поверхностные водотоки ($C_{орг.} = 1.3$). Холодные пресные подземные воды характеризуются значениями $C_{орг.}$ от 0.3 до 0.7.

Среди главных ионов термальных вод отмечается прямая связь между натрием и сульфат-ионом, в то время как корреляция натрия с гидрокарбонат-ионом проявлена гораздо слабее (рис. 6). В генетическом отношении $NaSO_4$ является типичной континентальной солью [10], присутствие которой в воде указывает на континентальную обстановку формирования вод. В

Таблица 2. Химический состав термальных вод источника Ульский, поверхностных вод левого притока р. Правая Тывлинка и источников на водоразделах.

№ п/п	M	T, °C	pH	Eh, mV	TOC	мг/л															
						Na	Ca	Mg	K	Cl	SO ₄	HCO ₃	Si	Li	Fe	Al	F	Mn	Ga	As	Sr
<i>Термальные воды источника Ульский</i>																					
1	171	31	9.1	0	0.4	33.7	2.1	0.2	0.7	4.9	18.4	58.3	24.1	0.05	0.01	0.03	2.4	0.001	0.004	0.002	0.03
2*	133	36	-	-	-	35.8	2.1	0.7	1	4.5	26.2	60	15.6	-	-	-	2.7	-	-	-	-
<i>Поверхностные пресные воды левого притока реки Правая Тывлинка</i>																					
3	40	10	7.8	119	1.3	2.7	1.7	0.7	0.2	2.7	1.03	21	4.7	-	0.1	0.03	0.03	0.002	0.00002	0.0001	0.02
<i>Пресные подземные воды</i>																					
4	66	10	6	285	0.3	2.9	6.2	1.4	0.3	2.9	2.4	25.9	5.5	-	0.04	0.02	0.03	0.001	<0.00002	0.001	0.06
5	40	10	5.4	290	0.7	2.6	5.2	0.9	0.3	3.9	1.9	17.9	4.9	-	0.01	0.01	0	0.001	0.00002	0.001	0.04
№ п/п	мкг/л																				
	Rb	Cs	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U		
<i>Термальные воды источника Ульский</i>																					
1	5.7	9.9	0.01	0.001	0.02	0.002	0.01	0.002	0.0007	0.003	0.0004	0.002	0.0006	0.002	0.0003	0.002	0.0004	0.009	0.27		
<i>Поверхностные пресные воды левого притока реки Правая Тывлинка</i>																					
3	1.1	0.2	0.05	0.06	0.06	0.01	0.05	0.01	0.003	0.01	0.001	0.009	0.002	0.007	0.001	0.007	0.001	0.04	0.05		
<i>Пресные подземные воды</i>																					
4	0.6	0.8	0.006	0.008	0.01	0.001	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.0003	0.0007	0.0001	0.0008	0.0001	0.002	0.05		
5	1.3	0.8	0.05	0.03	0.03	0.006	0.3	0.008	0.004	0.009	0.001	0.008	0.001	0.005	0.0008	0.005	0.0009	0.004	0.02		

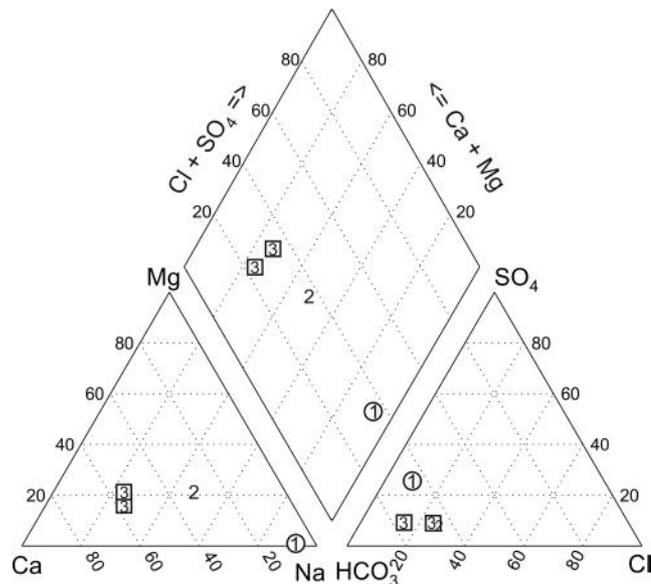


Рис. 5. Классификационная диаграмма изученных вод. 1 – азотные термы, источник Ульский, 2 – поверхностные воды левого притока р. Правая Тывлинка, 3 – источники на водоразделах (пресные подземные воды).

отличие от сульфатов кальция и магния, которые входят в состав морского солевого комплекса и служат косвенными показателями морского генезиса (рис. 6). Так пресные подземные воды на водоразделах отражают зависимость кальция и магния от содержания сульфата, а также натрия от хлора (рис. 6), что вероятнее всего вызвано влиянием атмосферных осадков Охотоморского побережья.

Преобладание в растворе тех или иных химических элементов не случайно и определяется особенностями происхождения и последующего преобразования подземных вод в каждом конкретном случае. Анализ генетических соотношений главных компонентов вод показал, что в формировании химического состава термальных вод основными процессами являются [27]: выветривание силикатов ($HCO_3/SiO_2 < 1.1$) и ионный обмен ($Na/Na+Cl > 0.9$; $SiO_2/Na+K-Cl = 0.6$). Соотношение $(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca) = 0.9$ указывает, что процессы выветривания плагиоклазов в данных условиях замедлены. Таким образом основным процессом поступления натрия в воду можно считать ионообменные реакции, а выщелачивание полевых шпатов проявлено слабее. В этих условиях ($Mg/(Ca+Mg) < 0.5$) кальций может незначительно поставляться вместе с магнием из ферромагнезиальных минералов (биотит). Характерным при-

Примечание к таблице 2. * – [8], данные по микроэлементам отсутствуют.

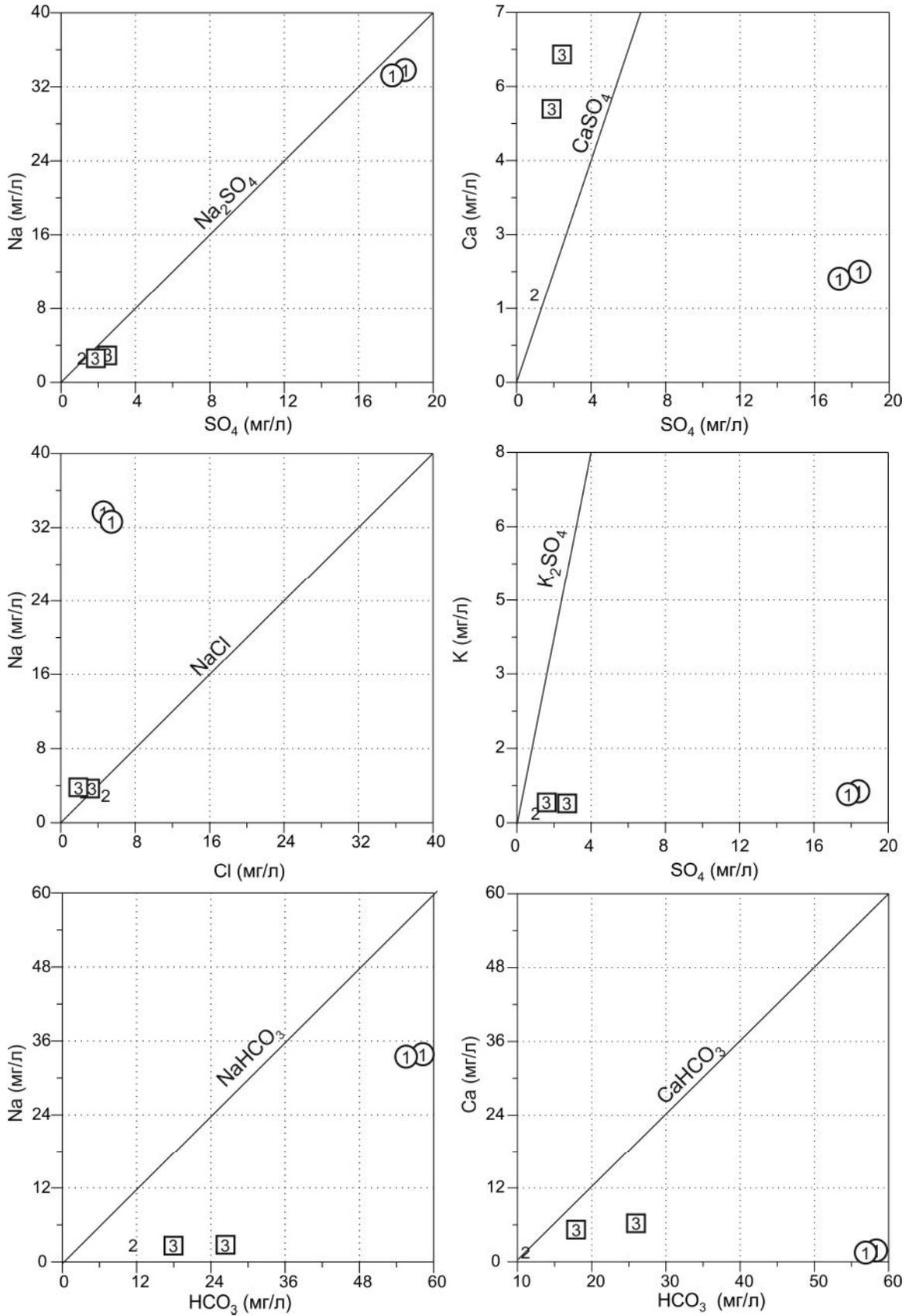


Рис. 6. Корреляционные связи основных ионов в термальных (1), поверхностных (2) и пресных (3) подземных водах.

знаком термальных вод является повышенное содержание $\text{SiO}_2 = 0.8$ ммоль/л.

Повышенные концентрации микроэлементов в термальном источнике характерны для стронция (29.3 мкг/л), лития (56.4) и фтора (2.5 мкг/л). Однако содержания фтора в два-три раза ниже, чем в аналогичных термах, локализованных на Памире, в Приморье и Забайкалье [3–5]. Геохимический фон данного элемента в пресных подземных водах также очень низкий. Фтор в Ульском источнике хорошо коррелирует с HCO_3 и SiO_2 и менее с SO_4 , что, вероятно, указывает на то, что его источник связан с выветриванием (гидролизом) алюмосиликатов (например биотита). Низкая активность кальция также создает условия для повышенной активности фтора и накоплению его в воде [16]. Возможно, что различие в содержании фтора в разных термальных источниках Дальнего Востока объясняется временем взаимодействия в системе вода–порода [4].

Данные по содержанию элементов редкоземельной группы (РЗЭ) в термальных водах Ульского источника показали довольно высокие концентрации [3, 11, 14, 19]. При этом уровень их концентраций близок к значениям в поверхностных водах территории. Сумма тяжелых и легких РЗЭ в термальных и холодных подземных водах также соответствует уровню РЗЭ в поверхностных водах водосбора. Преобладание легких РЗЭ (сумма легких РЗЭ (0.03–0.2) > суммы тяжелых РЗЭ (0.003–0.03)) может свидетельствовать как о времени взаимодействия воды с горными породами, так и об областях питания водоносного горизонта [14, 24].

Профили РЗЭ, нормированные относительно хондрита [28], показали обогащение вод легкими РЗЭ относительно тяжелых (рис. 7), что соответствует профилю распределения РЗЭ в породах (рис. 4). Наблюдаются характерные различия в поведении индикаторных элементов (церия и европия) в зависимости от типа воды. Так для поверхностных вод (приток р. Правая Тывлинка) характерны отрицательные европиевая и цериевая аномалии. Поверхностные воды характеризуются окислительными условиями ($E_h = +119$ мВ), обуславливающими окисление Ce^{+3} до Ce^{+4} и вывод его из раствора ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.5$). В свою очередь, отрицательная Eu аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.7$) хорошо согласуется со значениями европиевой аномалии в изученных породах ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.5–0.8$).

За исключением аномалии церия, которая в данном типе вод отсутствует ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1$), сходный с поверхностными водами профиль РЗЭ имеют термальные воды (рис. 7 А). Отсутствие аномалии церия объясняют окислительно-восстановительные условия источника $E_h = 0$. Величина европиевой аномалии

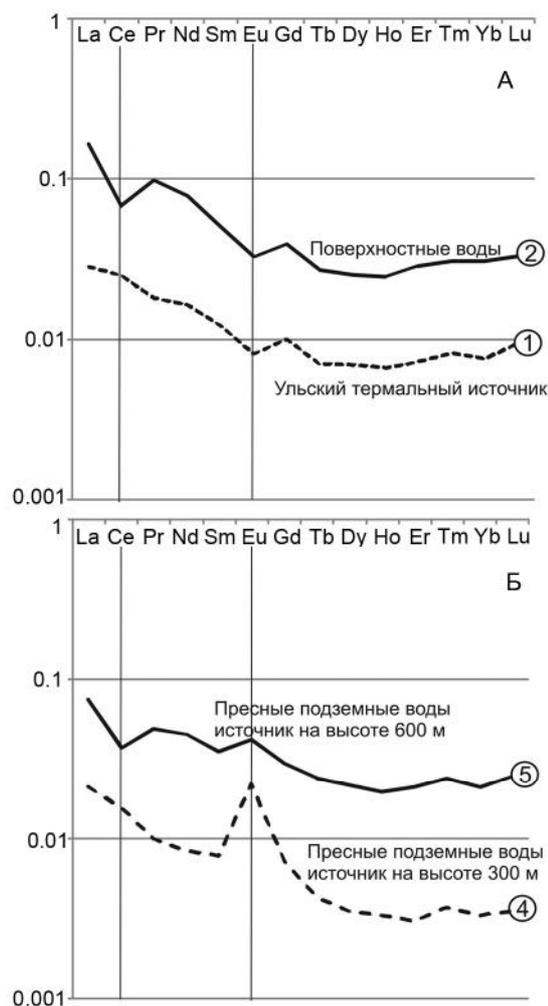


Рис. 7. Нормированные к хондриту содержания редкоземельных элементов в изученных водах.

А – поверхностных и термальных, Б – холодных пресных подземных. Номера на графиках соответствуют порядковым номерам в таблице 1.

термальных и поверхностных вод одинакова и составляет 0.7, что может быть характеристикой взаимодействия вод с одним и тем же типом водовмещающих пород.

Опробованные нами пресные подземные воды показывают два различных тренда в распределении РЗЭ (рис. 7 Б). Как и другие воды, они показывают обогащение вод легкими РЗЭ относительно тяжелых, имеют более низкие концентрации, чем в поверхностных водах, характеризуются отсутствием или слабой отрицательной цериевой аномалией ($\text{Ce}/\text{Ce}^* 0.6–1.0$), характерной и для вмещающих гранитов. Характерным отличием пресных подземных вода является присутствие ярко выраженной положительной европиевой аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.3–2.9$). При этом стоит отметить, что подземный источник, расположенный

близко к области питания (водораздельной зоне) на высоте около 600 м над уровнем моря, в целом характеризуется профилем РЗЭ, сходным с таковым левого притока реки Правая Тывлинка (рис. 7 А (2)) и более низкими концентрациями легких РЗЭ. Это может свидетельствовать о том, что ручей получает питание на водоразделе и за счет склонового стока.

Пресный источник, имеющий самую низкую среди опробованных вод высотную отметку (300 м над уровнем моря), характеризуется самыми низкими нормировками РЗЭ, но самой высокой положительной Еи аномалией, значение которой в 4 раза выше, чем в водовмещающих породах. Наличие положительного Еи пика обычно характеризует процессы взаимодействия воды с плагиоклазами [27, 29].

Таким образом, исследованные подземные воды в целом наследуют профиль РЗЭ, характерный для водовмещающих пород (гранитов), имеют подобные им цериевые аномалии, в то время как аномалии европия, по-видимому, отражают характер и время взаимодействия воды с водовмещающими породами. Сходные профили распределения РЗЭ в породах и водах указывают на то, что область циркуляции термальных вод ограничена областью распространения палеоценовых гранитов Бекчиулского массива.

Определение источников поступления элементов в термальные воды проводилось также с помощью расчета индексов насыщения минералов в программе AQUACHEM [30]. Как показывают термодинамические расчеты, термальные воды пересыщены по отношению к халцедону (индекс насыщения (+0.3)), кварцу (+0.7), гематиту (+15), тальку (+4.9). Следовательно, в данных условиях эти минералы не растворяются. Воды недосыщены по отношению кальциту (-0.3), арагониту (-0.4), альбиту (-0.5), доломиту (-1.3), бариту (-2) и флюориту (-1.6), что позволяет предполагать, что эти минералы могут быть источниками поступления элементов в раствор. Однако при оценке следует учитывать и такой параметр, как растворимость минералов. Так поступление кальция и фтора в воду из флюорита (CaF_2) невозможно в виду его крайне слабой растворимости.

Для оценки глубинных температур были применены: кремниевый (халцедоновый):

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1032}{4.69 - \log \text{SiO}_2} - 273.15, \quad [22],$$

и катионный (Na-K)

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{993}{0.993 - \log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)} - 273.15, \quad [17],$$

геотермометры.

Принцип работы геотермометров основан на равновесии химических элементов, содержащихся в воде, с водовмещающими породами (халцедоном и алюмосиликатами) [12, 17]. Результаты показали, что подобные концентрации элементов могут быть получены при температуре не более 75°C как по халцедону, так и по полевым шпатам.

Рассмотренные геохимические признаки позволяют сделать вывод об условиях формирования термальных вод, оценить глубины циркуляции и температуры воды. Гидрокарбонатный состав терм, низкие минерализация и температура на поверхности, неравновесность с водовмещающими породами указывают на условия формирования в верхней гидрогеохимической зоне и, следовательно, на относительно небольших глубинах формирования – первые километры от поверхности. Полученные результаты хорошо вписываются в общую картину азотных терм побережья юга Дальнего Востока, Амурской области и Забайкалья [3, 5, 9], характерными особенностями которых являются: низкая минерализация (до 0.5 г/л), почти исключительно натриевый состав катионов, щелочная реакция, значительные концентрации кремнекислоты, фтора, ряда металлов, отличительной особенностью от приморских термальных вод является присутствие в ионном составе сульфатов.

Для установления генезиса вод и возможных процессов, влияющих на изменения в их составе, были проведены изотопные исследования.

Изотопные характеристики

Впервые полученные величины изотопов кислорода и водорода для источника Ульский (табл. 3, рис. 8) указывают на инфильтрационный генезис вод и хорошо вписываются в широтную зависимость региона по имеющимся данным [20]. Рассчитанный коэффициент облегчения составляет 4.84 ‰ на 10° широты для дейтерия и 0.59 ‰ на 10° широты для $\delta^{18}\text{O}$. Наряду с Анненскими термами Хабаровского края Ульский источник характеризуется наиболее изотопно-тяжелым составом среди термальных вод юга Дальнего Востока России. Изотопные различия термальных вод Анненских и Ульского источников могут быть связаны с различным расположением их областей питания: Ульский источник воды находится на высоте 550 м от уровня моря, в то время как Анненские термы – в долине р. Амур (менее 100 м над уровнем моря). Таким образом, различия между областями питания и разгрузки достигают больших значений. 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 [31].

Таблица 3. Изотопный состав кислорода и водорода воды термальных источников.

№ п/п	Источники		Изотопные соотношения	
			$\delta^{18}\text{O}$	δD
1	Термальный источник Ульский	‰, SMOW	-15.5	-113.4
2	Левый приток р. Правая Тывлинка		-15.2	-110.1
3	Источники на водоразделе г. Орел		-15.6	-115.7
4	Анненские термальные источники		-118.8	-136.1
5	Источник Сайон (Приморский край)		-12.3	-91
6	Источник Банный (Приморский край)		-11.5	-83.6
7	Источник Горячий ключ (Приморский край)		-12.6	-83.5
8	Источник Чистоводное (Приморский край)		-10.8	-71
9	Дагинские термы (о. Сахалин)		-13.8	-101.2
10	Лесогорские термы (о. Сахалин)		-13.1	-94.1

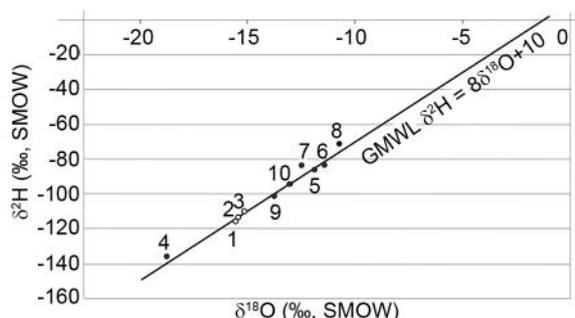


Рис. 8. Соотношения стабильных изотопов в изученных водах и термальных водах региона.

Номера на графике соответствуют номерам источников в таблице 3.

Взаимодействие с вмещающими породами может приводить к фракционированию изотопов в воде. Обычно, величина δD ведет себя более консервативно, поскольку в породах количество кислорода резко преобладает над водородом. Это выражается в отклонении фигуративных точек по кислороду от линии метеорных вод на диаграмме Крейга [21]. Величину данного отклонения рассчитывают, используя уравнение: $(\Delta\delta^{18}\text{O}) = \delta^{18}\text{O}(\text{изм.}) - \delta^{18}\text{O}(\text{расч.})$, где $\delta^{18}\text{O}(\text{изм.})$ – измеренная в воде величина, а $\delta^{18}\text{O}(\text{расч.}) = (\delta\text{D} - 10)/8$ – изотопный состав кислорода, рассчитанный по уравнению Крейга. Величина «кислородного сдвига» всех изученных вод в большинстве случаев не превышает

$\pm 1,5$ промилле. Данные показывают, что изотопных сдвигов, указывающих на длительный процесс взаимодействия термальных вод с водовмещающими породами, не наблюдается. Изотопные соотношения поверхностных вод и вод водоразделов также очень близки к соотношениям в термальных водах Ульского источника.

Бальнеология

Воды Ульского источника относятся к группе минеральных кремнистых термальных вод различного ионного состава горячинского типа [7] и являются близким аналогом вод Тумнинского месторождения, где функционирует санаторий-профилакторий «Горячий ключ».

По результатам анализов воды Ульского источника азотные термальные ($T = +30 - +32^\circ\text{C}$), пресные (минерализация – 0.133–0.171 г/дм³), гидрокарбонатные (сульфатно-гидрокарбонатные) натриевые (HCO_3^- – 70–75 мг-экв %; SO_4^{2-} – 15–20 мг-экв %; Na^+ – 71–90), кремнистые (H_2SiO_3 – 45–60 мг/дм³), с повышенным содержанием фтора F^- – 2.4–2.7 мг/дм³, реакция среды щелочная ($\text{pH} = 7.7-9.0$).

Радиологические (суммарная альфа-активность – 0.0013 Бк/дм³, суммарная бета-активность – 0.3 Бк/кг, радон-222 – 42.7–47.7–2.51 Бк/кг) и бактериологические показатели воды соответствуют нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01 СП 2.6.1.2523 -09 (НРБ-99/2009) ГМНЦ ВНИИФТРИ М.2001 г., а также нормам МУК 4.2.1018-01.

Наличие в воде таких бальнеологических компонентов, как температура, фтор, метакремниевая кислота, позволяет рекомендовать воды Ульского источника для наружного лечебно-профилактического применения в виде ванн. Термальные воды показаны [1, 2]: при болезнях системы кровообращения, нервной, эндокринной, костно-мышечной систем, органов дыхания, расстройства питания и нарушения обмена веществ – ожирение (алиментарное), болезни кожи дерматит и экзема, крапивница и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены наблюдения за физическими и изотопно-геохимическими параметрами подземных термальных вод Ульского источника (температура, электропроводность, активность радона), что позволило определить гидрогеологический режим в летний период. Установлено, что за период наблюдений воды, нагретые в трещиноватых палеоценовых гранитах до 31°C , не претерпевают значительных температурных колебаний, а их химический состав формируется и изменяется лишь под влиянием гипергенных процессов (взаимодействия с водовмещающими породами).

Характерными особенностями азотных термальных вод Ульского источника являются: низкая минерализация (до 0,2 г/л), почти исключительно натриевый состав катионов, щелочная реакция, низкое содержание органики, преобладание в газовом составе азота, значительные концентрации кремнекислоты, фтора, атмосферный изотопный состав кислорода и водорода. Отличительной особенностью термальных вод, распространенных на севере Сихотэ-Алиня, от вод южной его части является присутствие в ионном составе сульфатов.

Воды недосыщены по отношению к основным минералам водовмещающих гранитоидов, однако в виду отсутствия легкорастворимых минералов и агрессивных газов (CO_2 , H_2S , Cl) процессы перехода элементов в раствор замедлены, чем и обусловлена низкая минерализация термальных вод. Основываясь на равновесии химических элементов, содержащихся в воде, с водовмещающими породами, были проведены расчеты температур глубинного резервуара, показавшие, что глубина циркуляции вод не превышает 1–2 км, а температура 80°C. Также на основании изучения распределения редкоземельных элементов было установлено, что область питания и разгрузки термальных вод не выходит за пределы палеоценовых гранитов Бекчиулского массива.

С точки зрения бальнеологии использование данных вод возможно в качестве лечебных гидрокарбонатных (сульфатно-гидрокарбонатных) натриевых вод по аналогии с термальной водой Тумнинского месторождения. Но для получения достоверных данных о запасах термальной воды необходимо проведение более детальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 18-77-10007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М: Медицина, 1991. 496 с.
2. Антонюк М.В. Возможности применения минеральной воды в комплексном лечении острого верхнечелюстного синусита / М.В. Антонюк, Т.А. Кантур, Е.В. Кучерова // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. 2015. № 1. С. 38–43.
3. Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 4. С. 147–151.
4. Демонина А.Ю., Харитоновна Н. А., Корзун А.В., Сардоров А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн. МГУ. Геология. Серия 4. № 5. С. 77.
5. 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.
6. Кайдалов В.А., Новоселов Б.А., Максимова Л.Б. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200 000. Изд-е 2-е. Серия Николаевская, лист N-54-XXI: Объясн. зап. М.: МФ ВСЕГЕИ, 2013.
7. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их классификации // Методические указания № 2000/34. М., 2000, 73 с.
8. Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. Хабаровск: ДВГМУ, 2017. 473 с.
9. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Наука, 1974. 168 с.
10. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975.
11. Харитоновна Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35, № 2. С. 68–83.
12. Чернышев Е.И. Отчет о детальных поисках термальных вод на морском побережье Николаевского района (по работам 1986–87 гг.). Ульский отряд. Хабаровск, 1988 г.
13. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
14. Чудаев О.В., Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Калитина Е.Г. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. Владивосток: Дальнаука, 2017. 152 с.
15. Шаруева Л.И., Лопатин Б.Г., Роганов Г.В., Саутченкова Р.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист N-54 Николаевск-на-Амуре: Объясн. зап. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 477 с.
16. Шуляренко А.В. Фтор в природных водах // Гидробиол. журн. 2003. № 1. С. 76–91.
17. Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 567–577.
18. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Vysotskiy S.V. Geochemistry of thermal waters of continental margin of Far East of Russia // Acta Geologica Sinica. 2016. V. 90, N 1. P. 276–284.
19. Bragin I.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Aseeva A.V., Chudaev O.V. REY geochemistry in groundwater from Paratunka geothermal area (Kamchatka peninsula, Far East of Russia) // Environmental Earth Sci. 2018. V. 77. P. 375–389.
20. Chelnokov G., Kharitonova N., Bragin I., Vasil'eva M. Deuterium, oxygen-18 and tritium in precipitation, surface and groundwater in the Far East of Russia // Proc. Earth & Planet. Sci. 2013. V. 7. P. 151–154. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.209>
21. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Sci. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
22. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing model for geothermal systems // Geothermics. 1977. V. 5. P. 41–50

23. Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrol.* 2001. V. 42. P. 2033–2048.
24. Möller E., Rosenthal P., Dulski, Geyer S. 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.
25. O'Connor J.T. A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios // *US Geol. Surv. Prof. Paper B525*. 1965, USGS, P. 79–84.
26. Peccerillo A., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1976. V. 58. P. 63–81.
27. Shibata S., Tanaka T., Yamamoto K., Crystal structure control of the dissolution of rare earth elements in water-mineral interactions // *Geochem. J.* 2006. V. 40. P. 437–446.
28. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell, 1985. 312.
29. Tchepkaia N.A., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Tarasenko I.A. Hydrochemical characteristics of Lastochka Spa (Primorye, Far East of Russia // *J. Geochem. Exploration*. 2006. V. 88. P. 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.028>
30. User's guide AQUACHEM – A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. 2005. Waterloo. P. 70.
31. Yountcever Y., Gat J.R. Stable isotope hydrology. Viena: IAEA, 1981. P. 103–142.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

После доработки 8.10.2018 г.
принята к публикации 24.11.2018 г.

G.A. Chelnokov, I.V. Bragin, N.A. Kharitonova, I.A. Alexandrov, V.V. Ivin, B.I. Chelnokova

Geochemistry and formation conditions of the Ulsk thermal spring, the Okhotsk Sea coast, Khabarovsk Territory

The paper presents the original data on the isotope-chemical composition of natural waters (nitrogen thermal, cold underground and surface), as well as water-bearing rocks of the Ulsk manifestation of thermomineral waters (the Okhotsk Sea coast of the Khabarovsk Territory). For the first time, data on the oxygen and hydrogen isotopes content in the underground and surface waters, the volume activity of radon, as well as elements of the rare earth group were obtained. On the basis of data of the automatic monitoring of physical parameters of the thermal waters their hydrogeological characteristics are established and the assessment of balneological properties is given. The obtained results show that the nitrogen thermal waters of the Ulsk source are atmogenic, but chemical element-indicators present in these waters reflect the influence of the deep high-temperature processes on their parameters. It was found that during the observation period of the water elements heated in the fractured Paleocene granites up to 31°C do not undergo significant temperature fluctuations and change their chemical composition only under the influence of interaction with water-bearing rocks. The distribution profiles of the rare earth elements (REE) of the thermal waters reflect the REE distribution of water-containing granitoids, and indicate that the area of circulation of thermal waters is limited to the area of distribution of Paleocene granites of the Bekcheul massif. The temperature of the deep reservoir estimated by geothermometers does not exceed 80°C, which may indicate a water circulation depth of no more than 1–2 km.

***Key words:* thermal waters, hydrogeochemistry, isotope, REE, radon, balneology, Ulsk thermal spring, Khabarovsk Territory, Far East of Russia.**