

ГЕНЕЗИС ПОДЗЕМНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД РАЗДОЛЬНЕНСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ  
(ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

Г.А. Челноков<sup>1</sup>, Н.А. Харитонова<sup>1</sup>, Н.Н. Зыкин<sup>2</sup>, О.Ф. Верещагина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. Ломоносова, г. Москва

<sup>3</sup>Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 30 апреля 2008 г.

Приведены оригинальные данные по химическому и изотопному составу подземных вод и газов уникального проявления минеральных подземных вод прибрежной зоны юга Приморского края. Новые данные по содержанию  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в подземных и поверхностных водах территории в совокупности с данными по содержанию  $\delta^{13}\text{C}$  позволили решить проблему происхождения и эволюции подземных минеральных вод и газов в прибрежной части Японского моря. Установлено, что метеорные воды, проникая в терригенные мезозойские породы, изменяют свой химический состав под влиянием процессов преобразования органического вещества вмещающих пород. Выделяющийся в результате реакций углекислый газ многократно увеличивает количество гидрокарбонат-иона в воде и стимулирует поступление в воды натрия за счет взаимодействия с алюмосиликатами пород.

**Ключевые слова:** гидрогеохимия, изотопы, минеральные, азотно-метановые воды, Приморский край.

ВВЕДЕНИЕ

Раздольненское проявление гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией 2.5–12.0 г/л было выявлено в прибрежной части Японского моря, в долине р. Раздольная, при разведке Пушкинского месторождения пресных вод (рис. 1) (Рынков В.С., 1988). В 1989–93 гг. И.Г. Возняковской в том же районе проводились поиски термальных вод, которые могли бы быть использованы для целей энергетики. В ходе поисковых работ были обнаружены гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией 2.5–6.0 г/л. С 1994 года эти минеральные воды используются для розлива в качестве питьевых лечебно-столовых вод под маркой “Лотос” (Эйдус С.В., 1999; Челноков Г.А., 2002).

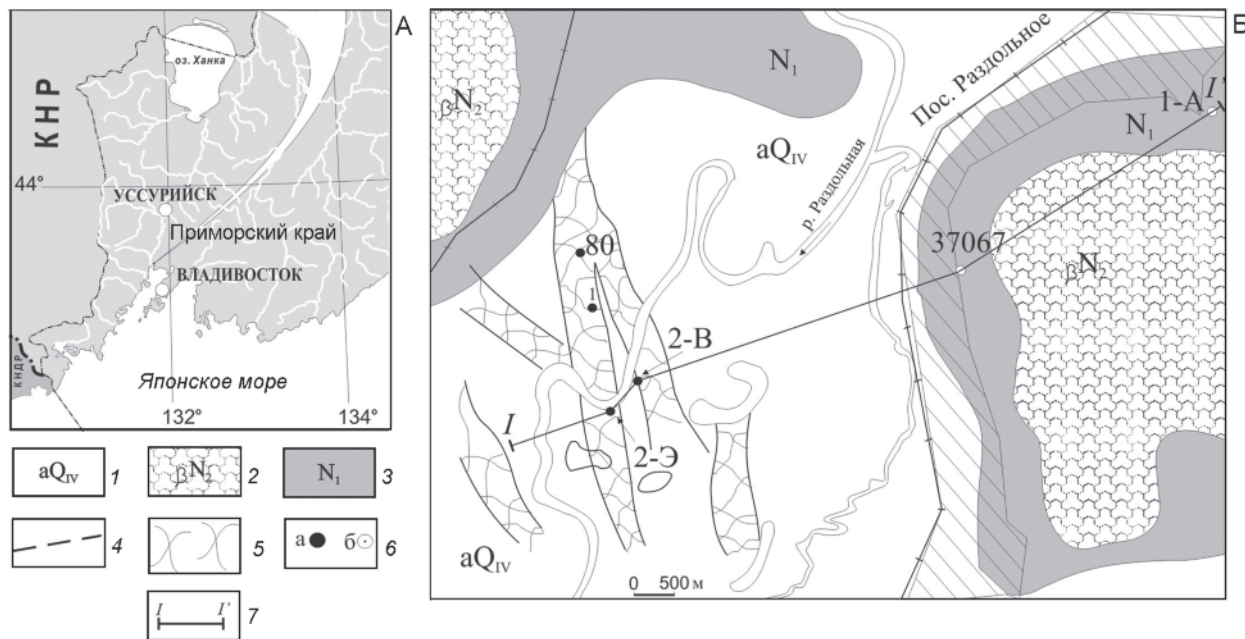
Анализ литературных данных показывает, что условия формирования и генезис холодных подземных вод повышенной минерализации, не содержащих значительных количеств свободной углекислоты, изучены в Приморье очень слабо. По данным И.Ф. Коробовой (1972 г.) и Ю.В. Кузнецова (1963 г.), подобные минеральные воды зачастую встречались в ходе поисков и разведки на нефть и газ в начале 60-х

годов прошлого века, однако, значения им придано не было. Одной из причин такой ситуации является узкая направленность поисковых работ, вследствие которой минеральные воды рассматривались как побочный продукт и, соответственно, вопросы их образования и эволюции не исследовались. Единственная попытка определить генезис водной компоненты минеральных вод была сделана в 1995 г. в рамках совместного Российско-Британского проекта по минеральным водам Приморья [7].

Основной целью данной работы являлось изучение условий формирования и генезиса минеральных вод данного типа. Для решения этой задачи были проведены комплексные исследования изотопных соотношений кислорода и водорода в минеральных, пресных подземных, речных и морских водах района, что позволило установить генезис подземных вод месторождения и оценить роль тектонических и геологических факторов в процессе формирования состава вод.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Район Раздольненского проявления находится в пределах зоны сочленения крупных геоморфологи-



**Рис. 1.** Местоположение (А) и геолого-гидрогеологическая схема (Б) Раздольненского проявления минеральных вод.

*I* – водоносный горизонт верхнечетвертичных аллювиальных отложений, 2 – водоносная зона вулканогенных образований плиоцена (базальты), 3 – водоносные комплексы осадочных образований миоцена (галечники, гравийники, пески), 4 – разломы, 5 – зоны интенсивной трещиноватости пород, 6 – скважины вскрывающие: а – минеральную воду; б – пресную воду, 7 – линия разреза.

ческих структур – Западно-Приморской равнины с долиной р. Раздольная, восточной оконечности Восточно-Манчжурского нагорья (Борисовское плато) и западных отрогов Сихотэ-Алиня (хребет Пржевальского). Непосредственно Раздольненское проявление локализовано в 4 км юго-западнее с. Раздольное, в долине одноименной реки (рис. 1).

Восточные склоны Борисовского плато ограничивают долину р. Раздольная с запада. Склоны плато осложнены глубоко врезанными долинами малых рек – притоков р. Раздольная, овражно-балочной сетью, а также оползневыми ступенями. Абсолютные отметки плато составляют 100–200 м.

Восточную часть площади занимают отроги хребта Пржевальского, представляющие собой зону сочленения Западно-Приморской равнины и Южного Сихотэ-Алиня. Современный рельеф здесь определяется наличием средневысотных гор. Абсолютные отметки составляют от 100–150 до 400–450 м. Склоны гор интенсивно расчленены речной и овражно-балочной сетью.

В геологическом строении района принимают участие мезозойские образования, слагающие дно и борта Пушкинской депрессии и кайнозойские рыхлые отложения, выполняющие саму депрессию.

Мезозойские образования представлены преимущественно терригенно-осадочными породами предположительно юрского и триасового возраста, которые не выходят на дневную поверхность в пределах участка. Литологический состав этих отложений изучен бурением до глубины 500 м. В литологическом отношении вскрытые скважинами породы представлены преимущественно мелко- и среднезернистыми трещиноватыми песчаниками и алевролитами с прослоями углей.

Кайнозойские отложения с резким угловым несогласием залегают на породах мезозойского возраста. Породы можно условно разделить на две группы: нижнюю, к которой отнесены слаболитифицированные палеоген-неогеновые отложения, выполняющие Пушкинскую наложенную впадину, и верхнюю – аллювиальные и аллювиально-морские современные отложения, слагающие долину р. Раздольной. Неоген представлен усть-давыдовской ( $N_1 ud$ ) и усть-суйфунской ( $N_1 us$ ) свитами миоцена.

Отложения усть-давыдовской свиты распространены на всей площади месторождения, в западной части долины перекрыты отложениями усть-суйфунской свиты, а в центре и в восточной части – четвертичными отложениями. Вскрытая скважинами мощ-

ность свиты не превышает 100–120 м, породы представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами с маломощными прослоями бурых углей.

Отложения усть-суйфунской свиты также распространены на всей территории месторождения и охватывают всю западную часть долины, однако к центру долины они выклиниваются. Это преимущественно гравийно-галечные отложения с песчаным заполнителем, мощность которых не превышает первых десятков метров.

Современные отложения развиты повсеместно на всей рассматриваемой площади и перекрывают все более древние породы. Они подразделяются на два генетических типа: 1) аллювиальные, залегающие первыми от поверхности, слагающие высокую и низкую поймы и представленные суглинками, супесями, песками мощностью 6–10 м и 2) аллювиально-морские отложения повсеместно залегающие под аллювиальными отложениями и имеющие двухслойное строение: в основании разреза развиты гравийно-галечные отложения мощностью до 20 м, выше – пачка морских илов мощностью до 10 м.

В тектоническом отношении участок приурочен к восточному борту Пушкинской депрессии, ограниченной с востока Нижне-Суйфунским субмеридиональным глубинным разломом, который прослеживается от устья р.Раздольной до с.Тереховка. Кроме того, вдоль западного борта долины р. Раздольной прослеживается Восточно-Кедровский разлом того же простирания. Разломы субмеридионального простирания осложнены целой серией опирающихся разломов, т.е. участок расположен в сложных, с точки зрения происходящих в этом районе тектонических процессов, условиях. Тектоническими процессами затронуты не только породы мезозоя, но и более молодые кайнозойские отложения. Активные геологические процессы в этом районе, по-видимому, прекратились только после затухания вулканической деятельности, с которой связано образование обширных базальтовых плато.

#### ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Принципиальная схема гидрогеологических условий Раздольненского проявления показана на разрезе (рис. 2). В гидрогеологическом отношении изученная площадь находится в центральной части Южно-Приморской провинции Приморского сложного артезианского бассейна [4] и характеризуется сложными гидрогеологическими условиями и пестрым геохимическим составом. Исходя из геологического строения и гидрогеологических условий на ме-

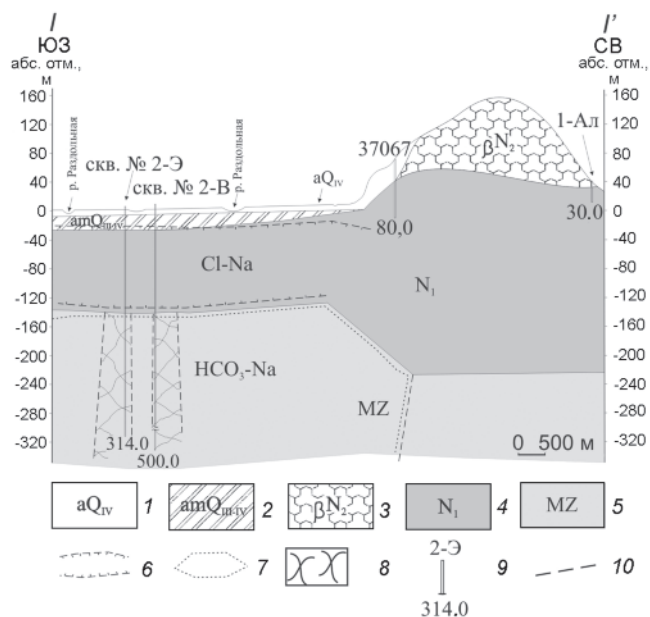


Рис. 2. Гидрогеологический разрез Раздольненского проявления минеральных вод.

1 – водоносный горизонт верхнечетвертичных аллювиальных отложений, 2 – водоносный горизонт современных аллювиально-морских отложений, 3 – водоносная зона вулканогенных образований плиоцена (базальты), 4 – водоносный комплекс осадочных образований миоцена (галечники, гравийники, пески), 5 – водоносная зона терригенно-осадочных образований мезозоя, 6 – область распространения хлоридных натриевых вод ( $M = 4.5-14.0$  г/л), 7 – область распространения гидрокарбонатных натриевых вод ( $M = 2.5-6.0$  г/л), 8 – зоны интенсивной трещиноватости, 9 – скважина: вверху – номер; внизу – глубина (м), 10 – разломы.

сторождении выделены следующие водоносные горизонты:

- водоносный горизонт современных аллювиальных отложений ( $aQ_{IV}$ );
- водоносный горизонт современных аллювиально-морских отложений ( $amQ_{IV}$ );
- водоносная зона вулканогенных образований плиоцена ( $N_2$ ).
- водоносный комплекс осадочных образований миоцена, состоящий из отложений усть-суйфунской свиты миоцена ( $N_{1ms}$ ) и отложений усть-давыдовской свиты миоцена ( $N_{1ud}$ );
- водоносный комплекс мезозойских образований ( $MZ$ ).

Водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных аллювиальных отложений ( $aQ_{III-IV}$ ) приурочен к поймам р.Раздольная и ее притоков. Водовмещающие породы представлены валунниками, галечниками, гравийниками, песками, мощность которых со-

ставляет 10–15 м. По химическому составу воды пресные, гидрокарбонатные со смешанным катионным составом и с минерализацией до 0.3 г/л. Воды характеризуются высоким содержанием железа до 8 мг/л.

Водоносный горизонт современных аллювиально-морских отложений ( $amQ_{III-IV}$ ) распространен в долине р. Раздольная и залегает вторым от поверхности. Водовмещающие породы представлены гравийно-галечными отложениями, мощностью 10–20 м. В кровле горизонта залегает пачка илов мощностью до 15–20 м. Воды обладают местным напором. По химическому составу воды хлоридные или гидрокарбонатно-хлоридные натриевые или смешанные по катионам с минерализацией от 0.2–0.3 г/л до 18.0 г/л. Максимальные значения минерализации отмечаются в южной части долины, к бортам значения уменьшаются и не превышают 1 г/л.

Водоносная зона вулканогенных образований плиоцена ( $N_2$ ) приурочена к обширному базальтовому плато, занимающему северо-западную часть района. На остальной части территории базальты распространены фрагментарно, в основном на водоразделах (рис. 2). Глубина залегания подземных вод изменяется от 2.0–25.0 м на пониженных участках рельефа, до 100 м на водоразделах. Водообильность вмещающих пород весьма низкая. Режим родников непостоянен и тесно связан с атмосферными осадками. Питание подземных вод происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков через перекрывающие отложения. Разгрузка идет в смежные и нижележащие водоносные горизонты. По химическому составу воды пресные гидрокарбонатные натриевые и кальциевые, пригодны для питья.

Водоносные горизонты осадочных образований усть-суифунской и усть-давыдовской свит миоцена ( $N_{1us}$ ,  $N_{1ud}$ ) залегают первыми от поверхности, за исключением долины р. Раздольная, где они перекрыты четвертичными отложениями, и отдельных участков, где они перекрыты покровными базальтами. Водовмещающие породы горизонтов схожи и представлены галечниками, гравийниками и песками. Мощность отложений достигает 100–200 м. Воды горизонтов напорные. Питание водоносного комплекса осуществляется перетоками из водоносного горизонта аллювиальных четвертичных отложений и водоносной зоны вулканогенных образований плиоцена, а также за счет инфильтрации атмосферных осадков. Разгрузка происходит посредством перетекания в смежные горизонты.

По химическому составу подземные воды пресные, к комплексу приурочен ряд месторождений пресных подземных вод – Пушкинское, Славянское, Крестьянское, Глуховское, Шуфанский ключ. Одна-

ко, южная часть долины р. Раздольная является исключением. Здесь распространены минеральные реликтовые воды хлоридного или гидрокарбонатно-хлоридного натриевого или смешанного по катионам состава, с минерализацией до 18.0 г/л.

Водоносная зона терригенно-осадочных образований мезозоя (MZ) объединяет триасовые, юрские и меловые породы, т.к. они имеют сходный, в основном, терригенный литологический состав и представляют единую гидравлическую систему. Зона распространена практически повсеместно, на поверхность выходит в северо-восточной части территории в виде останцов. На остальной площади в пределах кайнозойских депрессий мезозой залегает на глубинах более 100 м. Водоносная зона имеет очень сложное строение, подземные воды приурочены к зонам повышенной трещиноватости, мощность которых достигает 100 м, и к зонам тектонических нарушений. Водовмещающие породы представлены песчаниками и алевролитами.

Скважины, пробуренные в пределах мощной зоны тектонических нарушений, прослеженной вдоль долины р. Раздольная, показали что в интервале глубин 150–500 м широкое распространение имеют гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией от 6.0 до 14 г/л (Возняковская И.Г., 1993). Вместе с тем, в интервале глубин 235–280 м, скв. № 2-Э вскрыла гидрокарбонатные натриевые борные воды с минерализацией 2.5–6.0 г/л, что говорит о сложности и неоднородности гидрогеохимического разреза исследуемого объекта.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение минеральных вод и газов Раздольненского проявления проводилось с 2005 по 2007 г. Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 м. Пробы для анализа на стабильные изотопы ( $^{18}O$ ,  $\delta^2H$ ) не фильтровались и отбирались в стеклянную посуду. Газ отбирался в стеклянные колбы с резиновыми пробками методом вытеснения. Водные пробы были проанализированы на макро- и микроэлементы в аккредитованной химической лаборатории Приморской поисково-съёмочной экспедиции (Владивосток). Состав свободного газа исследовался на хроматографе Кристаллюкс-4000М в лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН, а изотопный состав ( $\delta^{13}C$ ) определялся на масс-спектрометре МИ-1201М в МГУ.

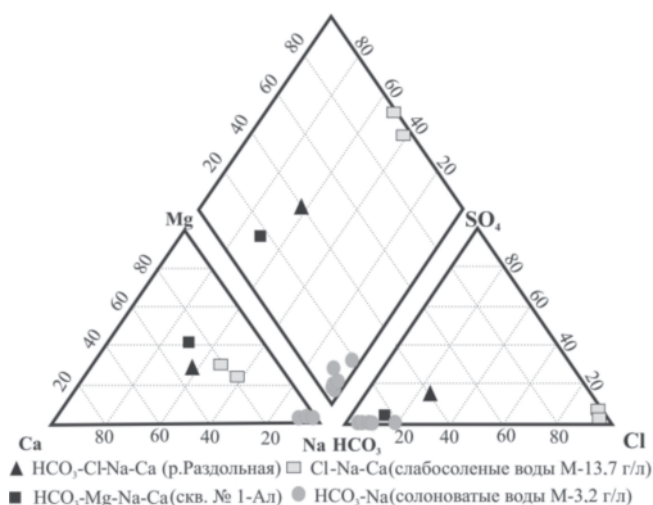
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ Геохимия вод

Химический состав окружающих вод приведен в таблице 1 и на диаграмме Пайпера (рис. 3),

**Таблица 1. Химический состав подземных и поверхностных вод в пределах Раздольненского проявления с приведенными данными по химическому составу вод океана (в мг/л).**

	р. Раздольная	Скв. № 1-Ал HCO <sub>3</sub> -Na пресная	Скв. № 2-Э HCO <sub>3</sub> -Na	Скв. № 2-В* Cl-Ca-Na	Средний состав океанической воды
рН	6.60	6.53	7.82	7.01	
Минерализация	250.00	115.44	3196.00	13766.00	35500
Na	32.21	5.00	1307.50	2600.00	10767
Mg	12.63	3.65	19.46	887.70	1297
K	4.70	3.00	3.44	33.30	387.5
Ca	25.00	4.01	16.03	1032.00	408.0
Fe	1.50	0.10	0.14	0.50	0.01
SO <sub>4</sub>	32.0	2.00	2.00	340.00	2701
Cl	38.3	4.30	106.50	8023.00	19353
HCO <sub>3</sub>	165.20	48.80	3538.00	268.4	143.0
F	-	0.04	6.00	0.34	1.3
Si	3.54	43.68	4.60	3.59	3.0
Al	-	0.04	0.04	0.9	0.01
B	-	0.05	9.37	-	18.8
Mn	-	0.01	0.05	0.25	0.002
Ba	-	0.02	0.18	-	0.03
Sr	-	0.06	0.68	-	8.0
Li	-	-	1.28	-	0.2
Cu	-	0.002	0.01	0.006	0.003
Br	-	0.05	0.25	-	66.0
I	-	0.05	0.002	-	0.05

Примечание. “-” – не анализировалось; \* – по данным Возняковской И.Г., 1993.



**Рис. 3.** Соотношение основных катионов и анионов в поверхностных и подземных водах прибрежных областей Приморского края.

где показаны соотношения основных компонентов вод района. По химическому составу пресные подземные воды скважины № 1-Ал, с определенным приближением, можно отнести к водам областей питания водоносных горизонтов района. Они характеризуются низкой общей минерализацией и повышенным содержанием кремния. Разгрузка вод

**Таблица 2. Соотношения основных компонентов в подземных районах.**

	Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>
Вода океана	27.8	0.55	0.3	7.15	293
I горизонт (Ca- Na-Cl тип)	78.07	0.32	1.6	23.59	-
II горизонт (Na-HCO <sub>3</sub> тип)	379.0	12.27	0.82	53.25	426.0

происходит в водоносный горизонт современных аллювиально-морских отложений (I горизонт), который распространен в долине р.Раздольная. Здесь формируются хлоридные (Cl>90 % мг-экв) или гидрокарбонатно-хлоридные кальциево-натриевые (Na>90 мг-экв) воды с минерализацией до 14.0 г/л. Ниже распространен водоносный горизонт гидрокарбонатных натриевых вод, характеризующийся следующим химическим составом (II горизонт): HCO<sub>3</sub> > 70 % мг-экв; Na>95 % мг-экв; минерализация вод – 6.0 г/л, температура 12.5–13.2°С. Эти воды обогащены фтором, литием, стронцием, бромом и содержат низкие концентрации йода. Соотношения основных компонентов (Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>) в водах первого и второго водоносных горизонтов сильно отличаются от

соотношений этих компонентов между собой и в океанической воде (табл. 2).

По полученным соотношениям слабосоленые воды I водоносного горизонта можно отнести к метаморфизованными седиментационными водами морского происхождения. Эти данные хорошо коррелируют с исследованиями генезиса прибрежных гидротерм [2], в которых автор рассматривает происхождение геохимических типов вод без участия магматического очага.

Однако наибольший интерес представляет формирование гидрокарбонатных вод II водоносного горизонта. Геологические предпосылки позволяют утверждать, что формирование гидрокарбонат-иона происходит за счет взаимодействия воды с углекислым газом, формирующимся при метаморфизме органического вещества водовмещающих осадочных пород. В процессе формирования геохимического облика вод, практически вся выделяемая углекислота расходуется на нейтрализацию гидроксил-иона (ОН<sup>-</sup>) с образованием НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>. Прослойки углей установлены в мезозойских породах в ходе бурения, а по данным А.И. Обжирова с коллегами наиболее многочисленные проявления метана в Приморье генетически связаны с угленосными толщами и угленосными пластами осадочных бассейнов [3]. Таким образом, в пределах проявления метан и углекислый газ выделяются при метаморфизме органического вещества угленосных толщ. Газы остаются запечатанными в толще пород, несмотря на многочисленные тектонические нарушения и благодаря перекрывающим водоносным горизонтам и водоупорам. На процессы метаморфизма указывает также и температура вод данного водоносного горизонта. На глубине 190 м она составляет 12–14°C, что заметно превышает общий температурный градиент подземных вод Приморья.

Высокие концентрации микроэлементов – бора, лития и фтора в подземных водах, обусловлены, скорее всего, составом водовмещающих пород. Согласно Хардеру [6] наибольшие содержания этих элементов устанавливаются именно в осадочных породах, а главными носителями этих элементов являются слюды, иллиты и плагиоклазы.

Расчет массового баланса в программе Netpath [10] показывает, что основной реакцией, контролирующей химический состав гидрокарбонатных натриевых вод, является реакция растворения альбита. Полученные с использованием программы AQUACHEM [11] значения индексов насыщения минералов (ИН) показывают, что воды недосыщены по отношению к альбиту (-3.2), анортиту (-11.2), хлориту (-20.2); нахо-

дятся в равновесии с кальцитом (-0.3), халцедоном (0.2), кварцем (0.7), сидеритом (-0.02), иллитом (0.19); пересыщены монтмориллонитом (1.0), каолинитом (1.5) и гематитом (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (7.06). При рентгенофазовом анализе осадка с фильтра 0.45 микрон нами также был диагностирован окисел железа (гематит). Результаты термодинамических расчетов хорошо согласуются с минералогическим составом водовмещающих пород, в процессе изучения которых было выявлено, что наибольшему изменению среди всех минералов осадочных пород района подверглись полевые шпаты.

### Изотопия вод и химический состав газа

Исследования изотопов кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в подземных и поверхностных водах района позволили определить условия формирования минеральных вод. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рис. 4.

На рисунке 4 хорошо видно, что изотопный состав как морской воды, так и поверхностных вод обогащен тяжелым изотопом  $\delta^{18}\text{O}$  относительно общепринятой линии метеорных вод. Это вероятно вызвано несколькими причинами: во-первых, испарением, в процессе которого из воды удаляется легкий изотоп  $\delta^{16}\text{O}$ , обогащая, таким образом, воду более тяжелым изотопом  $\delta^{18}\text{O}$ ; во-вторых, многочисленные данные по изотопам кислорода и водорода собранные исследователями подземных и поверхностных вод юга Дальнего Востока [7, 8] позволяют предполагать, что региональная линия метеорных вод Приморья имеет сдвиг в сторону утяжеления кислорода относительно глобальной линии метеорных вод (GWML). Анализ подземных вод прибрежных областей (№3 в табл. 3), показывает, что подземные воды не претерпевают интенсивного взаимодействия с морскими водами. К сожалению, в настоящий момент нет возможности определить изотопный состав воды водоносного комплекса осадочных образований миоцена (скв. № 2-В) ввиду консервации скважины. Тем не менее, доля участия современных морских вод в формировании химического состава I водоносного горизонта представляется незначительной. Изотопные данные по гидрокарбонатным натриевым водам (II горизонт, скв. № 2-Э) показывают их атмосферное происхождение. В тоже время, сложные гидрогеологические условия месторождения, наличие водоупоров указывают на сложность питания горизонта, а, следовательно, и на обширную площадь водосбора. Исходя из вышесказанного, можно уверенно утверждать, что питание II водоносного горизонта метеорными водами происхо-

Таблица 3. Изотопный состав кислорода и водорода изученных вод.

№	Место отбора, объект исследований	Год исследования	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (SMOW)	$\delta^2\text{H}\text{‰}$ (SMOW)
1	Морская вода (Амурский залив)	2007	-1.7	-13
2	Атмосферные осадки юга Приморья	2002	-7.0	-52
3	Вода из режимной скважины на берегу Амурского залива	2007	-10.1	-76
4	Вода р. Раздольная в районе проявления	2007	-11.2	-88
5	II горизонт ( $\text{HCO}_3$ -Na тип, скв. № 2-Э)	2002	-11.85	-86.6
6	II горизонт ( $\text{HCO}_3$ -Na тип, скв. № 2-Э)	2006	-12.5	-89
7	II горизонт ( $\text{HCO}_3$ -Na тип, скв. № 2-Э)	2007	-12.8	-90

Примечание. № 2 и № 5 – данные Чудаевой В.А. [7].

Таблица 4. Состав свободного газа подземных вод Раздольненского месторождения.

№ скв./ год анализа	Глубина опробования (м)/ геол.индекс	Объем пробы, мл	$\text{CH}_4$ , об.%	$\text{N}_2$ , об.%	$\text{CO}_2$ , об.%	$\text{O}_2$ , об.%	$\delta^{13}\text{C}$
2-Э/2007	150/MZ	1.0	62.72	27.6	8.65	1.02	-32.4

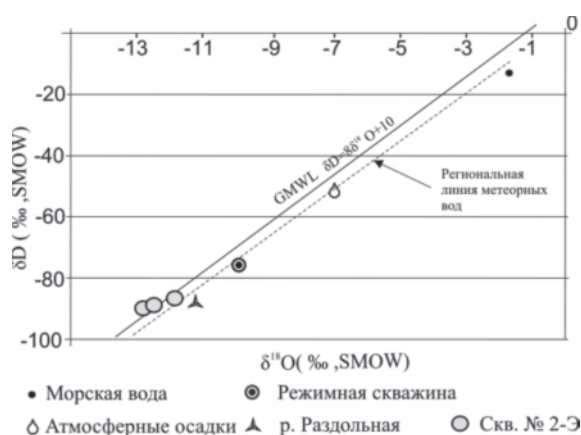


Рис. 4. Соотношения изотопов кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в атмосферных, подземных, поверхностных и морских водах прибрежных областей Приморского края.

дит, по ослабленным зонам разломов, в северо-западной части участка, где мезозойские породы выходят в виде останцов или незначительно перекрыты четвертичными отложениями.

Результаты анализа газа из скважины 2-Э показали, что воды по составу газа относятся к азотно-метановыми с достаточно высоким содержанием свободной углекислоты (табл. 4).

Газовый фактор, т.е. отношение объема газа к объему воды, оценен нами приблизительно и равен 0.1–0.5. Общая газонасыщенность находится в пределах 0.5–1.0 г/л ( $\text{CH}_4$ ), а парциальное давление газов составляет, бар:  $\text{CH}_4$  – 0.25,  $\text{N}_2$  – 0.11,  $\text{CO}_2$  – 0.03,  $\text{O}_2$  – 0.008.

Генезис газа (метана) исследовался с помощью определения содержания  $\delta^{13}\text{C}$ . Полученное значение  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{газ})}$  указывает (табл. 4) на органическое происхождение газа. Изучая природу метана Приморья А.И. Обжиров с коллегами [3] пришли к выводу, что

газ мезозойских отложений Приморья характеризуется средним изотопным составом углерода метана равным -29.2...-36.0 ‰ PDB. Обогащение вод метаном связано с биохимическими процессами и обусловлено наличием рассеянного органического вещества в толщах водовмещающих пород. Согласно многочисленным работам [1, 9] изотопный обмен между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  практически полностью отсутствует. Таким образом, не исключено, что изотопный состав углекислого газа может иметь значения, характерные для магматической углекислоты [5].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования геохимии вод и газов прибрежной зоны юга Приморского края позволили сделать следующие выводы.

1. Исследования изотопов кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в подземных и поверхностных водах района указывают на единое, атмосферное происхождение изученных вод;

2. Значение  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{газ})}$  свидетельствует об органическом происхождении метана, что хорошо соотносится с данными по другим проявлениям метана Приморья. Углекислый газ может иметь как мантийное, так и органическое происхождение;

3. Причиной формирования солоноватых гидрокарбонатных натриевых вод являются процессы преобразования органического вещества водовмещающих пород. В результате этих процессов формируется доминирующая газовая – азотно-метановая составляющая вод и выделяется углекислый газ. В результате взаимодействия воды с углекислым газом, количество гидрокарбонат-иона в воде увеличивается более чем в десять раз, а поступление в воды натрия контролируется выщелачиванием натриевых полевых шпатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 01-05-64951.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М., Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
2. Дуничев В.М. Вопросы генезиса гидротерм вулкана Менделеева на острове Кунашир (Курильские острова) // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1974. С. 46–51.
3. Обжиров А.И., Гресов А.И., Шакиров Р.Б. и др. Метанопрооявления и перспективы нефтегазоносности Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 2007. 167 с.
4. Рынков В.С. Подземные воды Дальнего востока / ТГФ: Владивосток, 1988. 342 с.
5. Таран Ю.А. Геохимия геотермальных газов. М.: Наука, 1988. 167 с.
6. Хардер Г. Геохимия бора. М.: Недра, 1965.
7. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н. и др. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 156 с.
8. Чудаева В.А., Миграция химических элементов в водах Дальнего востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
9. Des Marais D.J., Donchin J., Nehring N., Truesdell A.H., Molecular carbon evidence isotopic for the origin of geothermal hydrocarbons // Nature. 1981. V. 292. P. 826–828.
10. Plummer K.N., Prestemon E.C. and Parkurst D.L. An interactive code (Netpath) for modeling net geochemical reactions along a flow path. US Geol. Surv. Water. Res. Inv. 1991. 91-4078. 100 p.
11. User's guide AQUACHEM – A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. Waterloo, 2005. 70 p.

*G.A. Chelnokov, N.A. Kharitonova, N.N. Zykin, O.F. Vereshchagina*

#### **The genesis of mineral groundwaters of the Razdolnenskiy occurrence (Primorskiy Territory)**

Original data on the chemical and isotopic composition of groundwater and gases from the unique occurrence of mineral groundwater in the coastal zone of southern Primorye are cited. New data on the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  content in the mineral groundwater and ambient water together with the  $\delta^{13}\text{C}$  content in gas have allowed solve a problem of the genesis and evolution of mineral water in the coastal zone of the Japan Sea. It is determined that meteoric waters penetrate into Mesozoic terrigenous rocks and change its chemical composition as affected by processes of transformation of organic matter of host rocks.  $\text{CO}_2$  emitted in the reactions increases manifold the concentration of  $\text{HCO}_3$  in water and initiates the supply of Na into water at the expense of dissolution of aluminosilicates.

**Key words:** hydrogeochemistry, isotopes, mineral waters, nitric-methane waters, Primorskiy Territory.