

## ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 554.7+559

### ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС ПОДЗЕМНЫХ РАССОЛОВ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ УССУРИЙСКОГО ЗАЛИВА (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

© 2012 г. Г. А. Челноков, Н. А. Харитонов, М. К. Васильева

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Проспект 100-летия Владивостока, 159,  
г. Владивосток, 690022 Россия. E-mail: geowater@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2011 г.

В статье приведены оригинальные данные по химическому и изотопному составу подземных рассолов и сопутствующих им газов, распространенных в прибрежной зоне юга Приморья (бухта Суходол). На основании соотношений изотопов кислорода и водорода в рассолах и окружающих водах территории, а также данных по химическому составу и содержанию редкоземельных элементов удалось установить генезис рассолов, определить вероятные области питания и оценить время циркуляции. Установлено, что слабые рассолы Са–Na–Cl состава сильно метаморфизованы и не испытывают влияния современных морских вод. Профиль распределения редкоземельных элементов показывает, что метаморфизм вод связан, вероятнее всего, с процессами диагенеза морских и пресноводных осадков и взаимодействием с карбонатными породами материка. Определения трития подтвердили, что формирование рассолов происходит в зоне замедленного водообмена. Изученные рассолы характерны для участков земной коры, связанных с нефтегазовыми месторождениями, а залегание их в меловых породах связано, вероятнее всего, с перетоками из материнских пород триаса.

**Ключевые слова:** гидрогеохимия, рассолы, изотопы, поиски углеводородов.

#### ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям, подземные воды хлоридного кальциевого, хлоридного натриево-кальциевого типа, имеющие широкое распространение в земной коре и связанные обычно с нефтяными месторождениями, формируются при метаморфизации иловой воды и растворов, образовавшихся в результате морского галогенеза [2, 5]. Как правило, такие рассолы высококонцентрированные, однако, иногда наблюдается относительно слабая минерализация Са–Na–Cl растворов, которые, возможно, образовались на стадии раннего диагенеза.

На юге Дальнего Востока России исследований, направленных на изучение генезиса и условий формирования, хлоридных натриево-кальциевых рассолов, ранее не проводилось, хотя проявления подземных вод с высокими содержаниями солей фиксировались в ходе поисково-разведочных буровых работ на уголь, углеводороды, известняки, минеральные воды и пр. [7].

Рассолы проявления Речица, локализованные в прибрежной части Уссурийского залива (бух.

Суходол) (рис. 1), были обнаружены в 90-х годах прошлого столетия при постановке режимных наблюдений за подземными водами в прибрежной зоне. Гидрогеологический профиль состоял из девяти скважин (глубиной от 15 до 300 м), идущих с берега бухты в прибрежную зону. Скважины были опробованы, в дальнейшем по ним проводился мониторинг химического состава воды. Эти же скважины использовались при изучении перспектив нефтегазоносности Приморского края [7]. На сегодняшний день большинство скважин разрушено либо забросано, так как находятся в открытом доступе. Опорными скважинами для данного исследования выступали скважины № 2ПР и № 3, глубиной 300 и 15 м соответственно. Также привлекались данные, полученные в ходе бурения и опробования соседних скважин.

Основная цель данной работы – изучение гидрохимических характеристик, условий формирования и генезиса рассолов. Задачи определения генезиса рассолов и их возможной приуроченности к нефтегазовым залежам решались с помощью изучения наиболее информативных генетических коэффициентов ( $r_{Na/Cl}$ ,  $r_{Ca/Mg}$ ,  $r_{SO_4 \cdot 100/Cl}$  и др.)

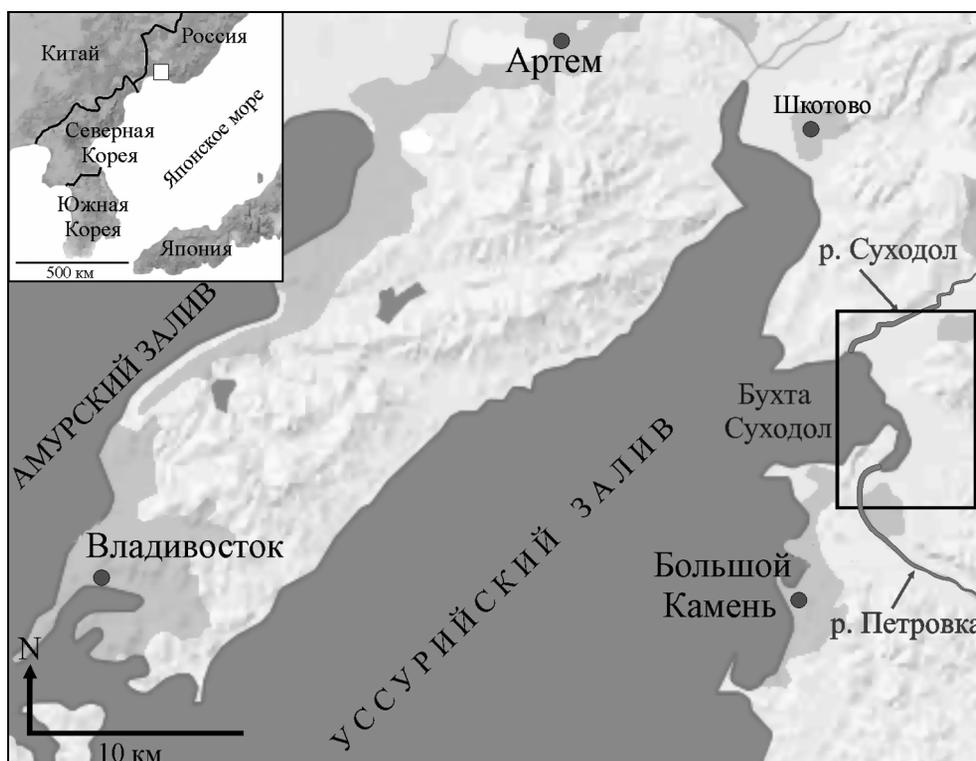


Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

и изотопии ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ). Режим водообмена определялся по содержанию в водах трития. С помощью определения редкоземельных элементов в рассолах удалось выделить возможные области питания, что позволило оценить роль тектонических и геологических факторов в процессе формирования прибрежных рассолов юга Приморья.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

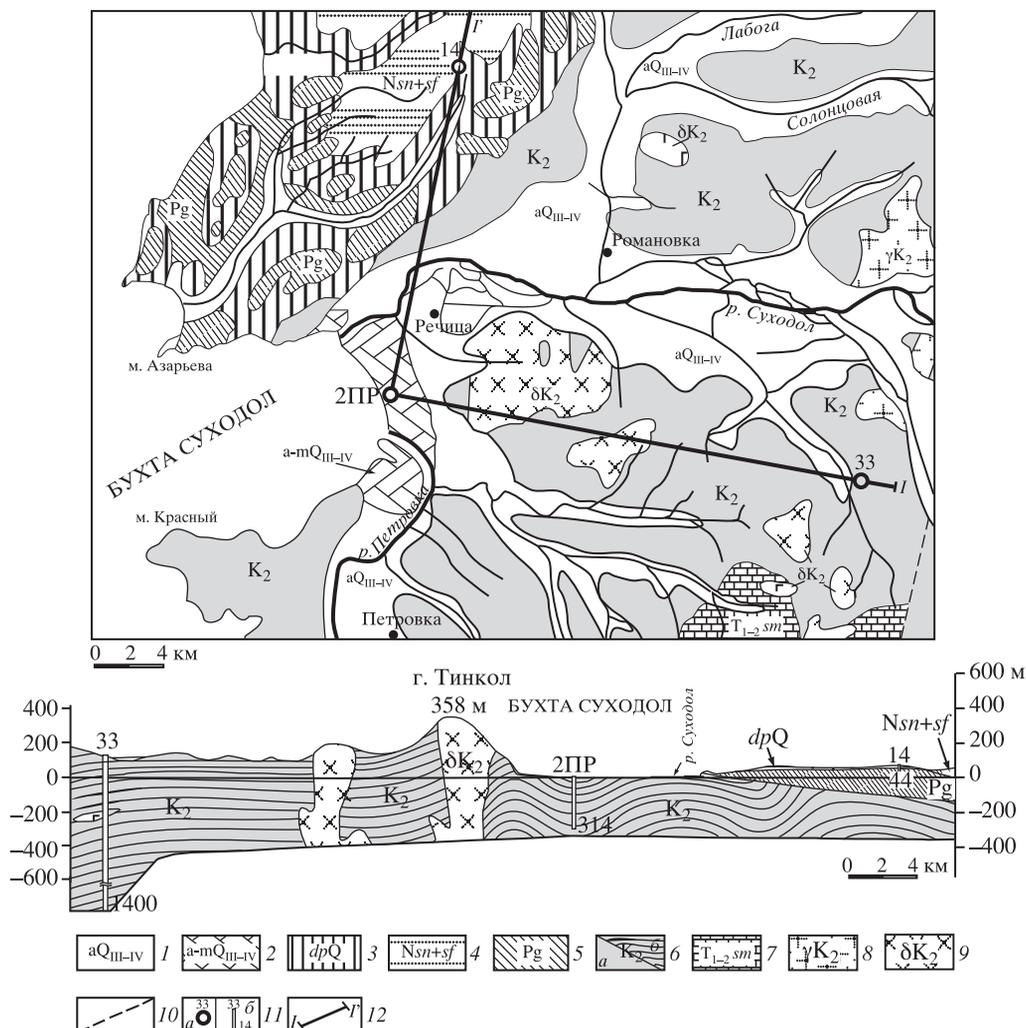
Район проявления рассолов Речица расположен в восточной части Уссурийского залива, на побережье бух. Суходол, в пределах Партизанской впадины Южно-Приморского прогиба (опущенный край Ханкайского массива) [6].

Наиболее древними отложениями района являются средне-, верхнетриасовые отложения шитухинской свиты и верхнеюрские отложения чигановской свиты, находящиеся в бассейне р. Петровка, впадающей в бух. Суходол [3] (рис. 1). Меловые породы представлены отложениями коркинской серии, северосучанской и кангаузской свит.

Отложения триаса представлены темно-серыми алевролитами с линзами и конкрециями известково-мергильных пород, мелкозернистыми песчаниками, слоями с аммоноидеями. Верхнеюрские отложения чигановской свиты представлены серыми

кварц-полево-шпатовыми песчаниками, песчаниками с тонкими линзами угля, известковистыми и алевроитовыми песчаниками. Меловые отложения, вскрытые скважиной № 2ПР, приведены на рис. 2 и, в целом, представлены переслаивающимися туфоалевролитами, песчаниками, выветрелыми и слаботрещиноватыми алевролитами, а также трещиноватыми аргиллитами. В бассейне р. Суходол и на восточном побережье Уссурийского залива морских меловых отложений не зафиксировано [6]. Геолого-стратиграфический разрез изучаемой территории исследован В.П. Коноваловым (стратиграфические колонки № 77 до глубины 205 м, № 63 до глубины 157 м) [4] и бурением до глубины 300 м (скв. № 2ПР).

Современные отложения развиты повсеместно в прибрежной зоне Суходольского лимана и вдаются в береговую часть более чем на 500 м. Они подразделяются на два генетических типа. Первый – современные аллювиально-морские отложения, которые залегают первыми от поверхности и представлены темно-серым тонкозернистым заиленным песком с прослоями торфа, мощность отложений 1.5–6.0 м. Второй – аллювиальные верхнечетвертичные отложения, повсеместно залегающие под аллювиально-морскими отложениями и представленные галечником с включением глыб и песка и валунником с гравий-



**Рис. 2.** Схема геолого-гидрогеологических условий проявления соленых вод и рассолов Речица, на основе Гидрогеологической карты 1: 200 000, 1969 г. 1 – водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных аллювиальных отложений. Пески, галечники, супеси, суглинки; 2 – водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных морских и аллювиально-морских отложений. Пески, галечники, илы, иловатые пески; 3 – подземные воды спорадического распространения четвертичных оползневых накоплений. Глыбы и щебень базальтов в нижних и средних частях склонов, с суглинистым наполнителем; 4 – водоносный комплекс эффузивных образований сандуганской и шуфанской свит неогена. Базальты, андезиты-базальты; 5 – водоносный комплекс палеогеновых отложений. Некрепкие песчаники, алевролиты, конгломераты, бурые угли, аргиллиты; 6 – подземные воды зон выветривания, тектонической трещиноватости и интрузивных контактов осадочных отложений верхнего мела. Песчаники, туфопесчаники, конгломераты, гравелиты, алевролиты, аргиллиты, глинистые сланцы, угли, прослои и линзы ракушняка. а – на карте, б – на разрезе; 7 – слабоводоносная зона нижнего и среднего отделов триаса. Шимеузская свита. Песчаники, полосчатые алевролиты, аргиллиты, прослои ракушняка; 8 – подземные воды спорадического распространения зоны выветривания и зон тектонических нарушений интрузивных пород среднего и основного состава верхнемелового возраста. Диориты, габбро-диабазы. 9 – подземные воды зоны выветривания, зон тектонической трещиноватости и интрузивных контактов гранитоидов верхнемелового возраста. Граниты, гранодиориты; 10 – разломы; 11 – скважины: а – на карте, б – на разрезе. Вверху – номер, внизу – глубина; 12 – разрез по линии I-I'.

но-песчано-глинистым заполнителем. Мощность отложений до 10 м.

#### ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Район проявления рассолов в бухте Суходол характеризуется сложными гидрогеологическими условиями и пестрым геохимическим разре-

зом. Принципиальная схема гидрогеологических условий проявления Речица показана на разрезе (рис. 2).

Бухта Суходол вдается в восточный берег Уссурийского залива между мысом Азарьева и мысом Красный. Максимальная ширина бухты 4.5 км. Северный и южный берега бухты обрывистые,

в то время как восточный берег низкий и отмельный вследствие выноса большого количества ила реками Суходол и Петровка. Он окаймлен узким песчаным пляжем, переходящим в осушки, простирающиеся от берега на расстояние до 500 м. В пределах восточного берега можно выделить как минимум два древних бара высотой до 0.5 м, сложенных песками.

В гидрогеологическом отношении изученная площадь находится в центральной части Южно-Приморской провинции Приморского сложного артезианского бассейна. Исходя из геологического строения и гидрогеологических условий, в пределах проявления выделены следующие водоносные горизонты:

1) водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных морских и аллювиально-морских отложений ( $al-mQ_{III-IV}$ );

2) водоносный горизонт верхнемеловых отложений коркинской серии.

Водоносный горизонт верхнечетвертичных-современных морских и аллювиально-морских отложений ( $al-mQ_{III-IV}$ ) развит в изголовье бухты Суходол и представлен песками, супесью и галечниками, чередующимися с илами. Статический уровень воды в скважинах составляет 1.3–1.7 м, дебиты изменяются от 1.4 до 2.69 л/с, коэффициенты фильтрации – от 7.4 до 15.2 м/сут. Воды горизонта преимущественно пресные, гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные, реже хлоридные кальциевые, либо смешанного катионного состава.

Водоносный горизонт верхнемеловых отложений коркинской серии приурочен к отложениям северосучанской и кангаузской свит. Гидрогеологические условия водоносного горизонта связаны с литолого-фациальными и структурно-тектоническими особенностями строения водовмещающих пород. Воды трещинного типа приурочены как к зоне выветривания меловых пород, так и к зонам тектонической трещиноватости и нарушениям интрузивных контактов. Статический уровень воды в скважинах 0.8 м, дебиты скважин 0.6–0.7 л/с при понижении уровня 15–30 м. Коэффициенты фильтрации для отдельных литологических разностей пород различаются. Для песчаников и конгломератов в среднем они составляют 0.1–1.5 м/сут, иногда достигая 5–10 м/сут. Воды зон выветривания обычно безнапорные, лишь в долине р. Петровка зафиксирован местный напор – 9.4 м (скв. № 45), обусловленный наличием водоупоров в виде суглинков и глин.

Бассейн р. Суходол представляет собой обширную межгорную котловину, ограниченную в верхней части водосбора на юге высокими и резкоочерченными гребнями хребта Ливадийского (1000–1300 м), а на севере – высотами хребта Большой Воробей (1000–1230 м). Площадь водосбора р. Суходол – 617 км<sup>2</sup>. В питании реки преобладают дождевые воды, на долю подземного питания приходится в среднем около 18%.

Скважины № 3а, 3б и 4 глубиной до 15 м, пробуренные на расстоянии в 0–500 м от прибрежной зоны и на расстоянии ~1 км от рек Суходол и Петровка, вскрыли низко-среднеминерализованную воду (0.6–8.5 г/л), в то время как скважины № 1а, № 1б, № 2ПР и № 2 в интервале глубин 15–300 м вскрыли хлоридные кальциевые, хлоридные натриево-кальциевые соленые воды и рассолы (20–140 г/л).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение прибрежных подземных рассолов и сопутствующих газов бухты Суходол проводилось с 2007 по 2010 г. Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 мкм. Пробы для анализа на стабильные изотопы ( $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$ ) не фильтровались и отбирались в стеклянную посуду. Газ отбирался в стеклянные колбы с резиновыми пробками методом вытеснения. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU). Бром и йод также были проанализированы сертифицированной Центральной химической лабораторией ОАО “Приморгеология”. Редкоземельные элементы определены методом ICP-MS (Agilent 4500 and 7500с, в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН).

Пробы воды на содержание трития отбирались в пластиковые бутылки, объемом 1.5 л. Для измерения  $^3H$  использовался  $\beta$ -счет на низкофоновом жидкосцинтилляционном спектрометре QUANTULUS – 1220с предварительным электролитическим обогащением, что позволило существенно снизить предел обнаружения трития до рекордной величины 0.03 Т.Е. [8].

Состав свободного газа исследовался на хроматографе Кристаллюкс-4000М в лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН, а изотопный состав углекислого газа ( $\delta^{13}C$ ) – на масс-спектрометре VARTANTMAT-250 в МГУ, г. Москва.

**Таблица 1.** Химический состав изученных вод в пределах проявления рассолов Речица с приведенными данными по химическому составу вод океана (в г/л)

Параметры	р. Суходол (устье) Na-Cl	Скв. № 3 Na-Ca- HCO <sub>3</sub> -Cl	Скв. № 2ПР Ca-Na-Cl	Скв. № 2ПР Ca-Na-Cl	Морская вода б. Суходол Na-Cl	Средний состав океанической воды (по Хор- ну) Na-Cl
Глубина отбора (м)	–	0.5–10	15–250	250–300	–	–
pY	6.8	6.9	6.70	6.33	6.60	8.3
Минерализация	2.6	0.65	50.4	29.9	18.9	35.5
Na	0.45	0.11	5.1	4.0	6.3	10.76
K	0.017	0.0002	0.04	0.017	0.2	0.41
Mg	0.06	0.0207	1.9	0.66	0.5	1.29
Ca	0.02	0.046	10.4	5.9	0.2	0.38
SO <sub>4</sub>	0.12	0.0075	2.9	0.8	1.25	2.71
Cl	0.9	0.099	29.85	18.5	10.44	19.3
HCO <sub>3</sub>	0.04	0.29	0.2	0.05	0.2	0.14
Br	0.0078	-	0.065	0.035		0.067
I	-	-	<0.000005	<0.000005		0.00005
Соотношения между компонентами, мг/л						
Cl/Минер.	0.3	0.15	0.59	0.61	0.55	0.54
Cl/Br	128	–	459	528	–	293
Na/Br	57.7	–	78.46	114	–	159.7
г = мг-экв/л						
rNa/rCl	0.77	1.71	0.26	0.33	0.93	0.85
rNa/rCa	17.95	2.08	0.42	0.59	27.4	24.4
rCa/rMg	0.22	1.39	3.32	5.42	0.24	0.19
rCa/rNa	0.05	0.48	2.34	1.69	0.036	0.04
rCa/rSO <sub>4</sub>	0.4	15.79	8.59	17.67	0.38	0.36
rSO <sub>4</sub> ·100/rCl	9.8	5.23	7.17	3.19	8.84	10.36
(rCa+rMg)/rNa	0.3	0.82	3.04	2.0	0.19	0.26

Примечание. “–” – не анализировалось.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Гидрогеохимия*

При рассмотрении геохимии и генезиса рассолов проявления Речица были изучены: подземные пресные воды, соленые воды и рассолы, а также морские и речные воды.

Основываясь на данных химического состава вод в скважинах № 3 и № 2ПР, в разрезе были выделены три гидрохимические зоны (табл. 1):

1) хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды с минерализацией до 1 г/л (скв. № 3);

2) рассолы хлоридные натриево-кальциевого состава с минерализацией более 50 г/л;

3) соленые воды хлоридного натриево-кальциевого, кальциево-натриевого состава с минерализацией от 27 до 35 г/л.

Воды верхней зоны (скв. № 3) распространены до глубины 15 м и залегают в верхнечетвертичных-современных морских, аллювиально-морских отложениях, сложенных песками и галечниками, иногда с прослоями торфа. Воды безнапорные, залегают на глубине 0.2–2.0 м от дневной поверхности и несут, в некоторой степени, следы взаимодействия с отложениями пород морского генезиса.

Зоны рассолов и соленых вод (2 и 3) располагаются ниже 15 м от дневной поверхности в терригенных верхнемеловых отложениях и имеют

напор +1.4 м, что указывает на присутствие в толще пород водоупоров. Водовмещающие породы представлены алевролитами, туфоалевролитами, мелкозернистыми песчаниками и аргиллитами, отложение которых, по стратиграфическим данным, происходило в пресноводном бассейне и жарком климате.

Рассолы, проявленные в интервале глубин 15–250 м, и нижележащие соленые воды (инт. гл. 250–300 м) различаются между собой, главным образом, по минерализации и вариациям макро- и микрокомпонентов. Характерная особенность прибрежных рассолов проявления Речица – минерализация не ниже 50 г/л (единичные измерения – до 16 г/л), повышенные концентрации кальция, магния и сульфат-иона. Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в рассолах в два раза выше концентрации  $\text{Na}^+$  и значительно больше, чем в изученных окружающих водах (табл. 1). Содержания брома находятся на уровне морских вод и выше – 65–120 мг/л, в то время как йод не фиксируется.

Исследования морской воды бух. Суходол показали, что ее химический состав во многом связан с поступлением в бухту пресных вод из двух относительно крупных рек (р. Суходол и р. Петровка), а также с малой глубиной бухты. В качестве эталона морских вод в табл. 1 приводится средний состав морской воды по Хорну [16]. Как видно из табл. 1, разбавление морских вод бух. Суходол речными водами приводит к снижению рН, минерализации и общего содержания элементов, однако соотношения генетических коэффициентов остаются в пределах морских вод. Пробы воды из устьевой части р. Суходол, также отражают процессы взаимодействия с морскими водами (табл. 1).

Для решения вопроса о генезисе рассолов на геохимическом уровне было изучено два основных фактора: 1) возможность влияния современных морских вод и 2) геологические условия водовмещающих пород.

Для выявления роли морских вод при формировании подземных рассолов использовались такие наиболее информативные характеристики, как общая минерализация, содержание ионов  $\text{SO}_4$ , I и Br и генетические коэффициенты ( $r\text{Na}/r\text{Cl}$  и  $r\text{Ca}/r\text{Mg}$  и др.), представленные в табл. 1.

Соленые воды и рассолы характеризуются минимальными значениями коэффициента  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  (<0.5) и повышенными значениями коэффициентов  $r\text{Ca}/r\text{Na}$  (>0.5),  $r\text{Ca}+r\text{Mg}/r\text{Na}$  (>1), что указывает на высокую степень метаморфизма растворов. Наибольшие различия между солеными водами и

рассолами заключаются в характеристиках относительной сульфатности рассолов ( $r\text{SO}_4 \cdot 100/r\text{Cl}$ ,  $r\text{Ca}/r\text{SO}_4$ ). Значения сульфатности, хотя и ниже значений моря и поверхностных вод, но все-таки довольно высоки. Наименьшими значениями характеризуются соленые воды глубинных горизонтов, где под влиянием диагенезированных пород материка, содержащих карбонаты (прослой ракушняка), и за счет реакций катионного обмена метаморфизация происходит в направлении удаления из раствора сульфатов.

Расчет индексов насыщения основных породообразующих минералов, проведенных с использованием программного комплекса Aquachem 5.1, показал, что воды скважины № 2ПР пересыщены по отношению к основным алюмосиликатам, слегка недосыщены или находятся в равновесии с карбонатными минералами (арагонит, доломит, сидерит) и сильно недосыщены по отношению к галиту, гипсу и ангидриту. Воды из скважины № 3 также недосыщены по отношению к карбонатным минералам и сульфатам. Таким образом, поступление в раствор основных компонентов может быть вызвано растворением карбонатного субстрата водовмещающих пород или соленосных толщ.

Измерения концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) показали, что рассолы значительно обогащены легкими РЗЭ по отношению к тяжелым ( $\Sigma\text{ЛРЗЭ} = 0.6$  мг/л,  $\Sigma\text{ТРЗЭ} = 0.08$  мг/л) (табл. 2). Такое соотношение, вероятно, вызвано избирательным выщелачиванием тяжелых РЗЭ из водовмещающих пород в процессе взаимодействия рассолов с породой, т.к. ТРЗЭ связаны с карбонатными лигандами в растворе. Довольно высокое общее содержание РЗЭ связано с водородным показателем  $\text{pH} = 6.5\text{--}6.55$ , а также значительной минерализацией. С целью определения доли РЗЭ, связанных с коллоидными частицами, был проанализирован отфильтрованный осадок ( $>0.45\mu\text{m}$ ). Как видно из табл. 2 и на рис. 3, приблизительно 1% РЗЭ связаны в рассолах с коллоидами (железа, магния и пр.), что соответствует данным по Саргассову морю [18]. Исследованиями вод Тихого океана установлено, что с коллоидами переносится 2–5% легких РЗЭ и 1% тяжелых [12].

Исследования Мёллера (Möller) и Шопэна (Chopin) [17, 13] показали, что профиль распределения РЗЭ в подземных водах в первую очередь несет в себе информацию именно об областях питания водоносного горизонта, а не отражает характеристики водовмещающих пород. Данное утверждение основано на том, что насыщение

**Таблица 2.** Концентрации РЗЭ в рассолах скважины № 2ПР (мкг/л)

Элемент	Тип воды Ca–Na–Cl	Анализ взвеси на фильтре 0.45 μm	Элемент	Тип воды Ca–Na–Cl	Анализ взвеси на фильтре 0.45 μm
La	0.210	0.001	Tb	0.004	0.00004
Ce	0.154	0.002	Dy	0.015	0.00023
Pr	0.026	0.0002	Ho	0.004	0.000053
Nd	0.084	0.001	Er	0.003	0.00013
Sm	0.036	0.0003	Tm	0.004	0.00002
Eu	0.061	0.00007	Yb	0.010	0.00010
Gd	0.031	0.0003	Lu	0.004	0.000017

воды РЗЭ происходит достаточно быстро и впоследствии не претерпевает значимых изменений [17]. Для наблюдения соотношений РЗЭ в рассолах полученные концентрации были нормированы к хондриту (рис. 3). Как видно из графика, профиль РЗЭ рассолов Речица сходен с профилем морских вод Мертвого моря [17] и типичен для вод, формирующихся в известняках (понижение от La к Lu с изменяющейся отрицательной Eu и слабой положительной Gd аномалиями). Полученные результаты могут свидетельствовать как о наличии карбонатных пород (известняков) в зоне питания рассолов (юра-триас), так и об обширном взаимодействии с меловыми ракушняками, что, в свою очередь, хорошо соотносится с кальциевым типом рассолов.

С гидрогеологических позиций формирование Ca–Na–Cl, Ca–Cl типов рассолов обуславливается затрудненным водообменом, что также подтверждается относительно низкими коллекторскими свойствами мезозойских пород Приморья. Эффективная пористость меловых отложений – 8%, проницаемость от сотых долей до 1–5 мД, трещинная проницаемость не более 10 мД [7]. В изученном геологическом разрезе района карбонатных либо галогенных отложений, способных однозначно ответить на вопрос генезиса рассолов, не обнаружено. Палеорекострукции указывают, что осадки накапливались в пресноводных водоемах, богатых органикой, при теплом климате. Средние значения содержаний  $C_{орг}$  для пород, представленных в изученном разрезе, составляют по Обжирову [7]: для мелкозернистого песчаника – 0.49% (12.2 кг/м<sup>3</sup>), алевролит – 0.72% (18 кг/м<sup>3</sup>), аргиллит – 1.78 (44.5 кг/м<sup>3</sup>). Мы полагаем, что генезис этих специфических для данных площадей вод нужно связывать как с процессами захоронения органического вещества мезозойских осадков, так и с влиянием трансгрессивно-регрессивных процессов моря, которыми были уничтожены отложения палеогена и неогена.

Одним из ведущих факторов, вызывающих активные обменные процессы в системе вода – осадок и приводящих к глубокой метаморфизации захороненных вод, является диагенез. Исследования Гурского и Левшенко [2, 5] показали, что на ранних стадиях диагенеза изменение химического типа захороненной в осадке иловой воды происходит в условиях интенсивного преобразования органического вещества и играет важную роль в формировании хлоридных кальциевых вод. Разложение органического вещества в диагенезе приводит к активизации обменных процессов в осадках и, как следствие этих двух процессов, – к глубокой метаморфизации иловой воды. Кальций при этом поступает в воду из обменного комплекса, замещая натрий и магний, которые независимо друг от друга сорбируются осадком.

Также существует вероятность, что на состав рассолов оказывают влияние карбонатные породы нижнего триаса. Взаимодействие с ними возможно на глубинах более 1500 м либо благодаря межпластовым перетокам внутри грабенообраз-

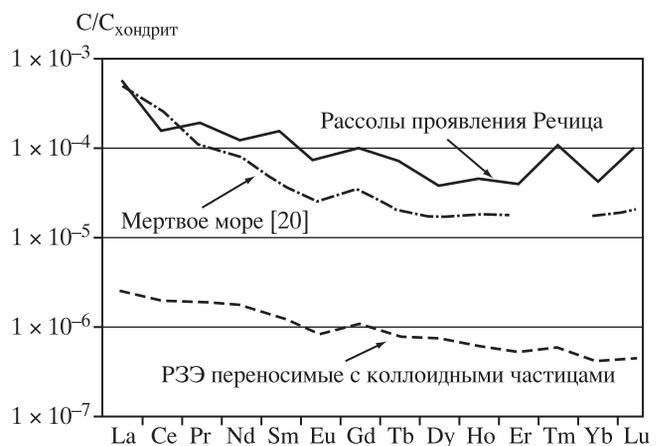
**Рис. 3.** Профили редкоземельных элементов в рассолах проявления Речица.



Рис. 4. Соотношения стабильных изотопов кислорода и водорода в водах исследуемого района.

ной структуры бух. Суходол. В плане ближайшие выходы пород триаса на поверхность располагаются по бортам грабена, в долине р. Петровки и на юге р. Шкотовки (рис. 2).

#### Изотопия вод и химический состав газа

С целью установления генезиса рассолов были проведены исследования изотопов кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и водорода ( $\delta^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ). Полученные данные приведены на рис. 4.

Значения  $\delta^2\text{H}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  для рассолов:  $-111\text{‰}$  и  $-15,2\text{‰}$ ; для морских вод бух. Суходол:  $-13\text{‰}$  и  $-1,7\text{‰}$  и для прибрежных грунтовых вод:  $-76\text{‰}$  и  $-10,1\text{‰}$  V-SMOW соответственно. Атмосферные осадки юга Приморья имеют следующий состав:  $\delta^2\text{H} = -52\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -7,0\text{‰}$  V-SMOW [11]. На рис. 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 [10], позволяют предполагать, что региональная линия метеорных вод Приморья имеет сдвиг в сторону утяжеления кислорода относительно глобальной линии метеорных вод GWML [14]. Изотопные данные по Ca-Na-Cl рассолам показывают их атмогенное происхождение. Рассолы отличаются наиболее легким содержанием изотопов, чем изученные ранее слабосоленые воды [9]. Подобное облегчение изотопами характерно

для ледниковых вод либо вод, формирующихся в холодном климате. В то же время сложные гидрогеологические условия месторождения, наличие водоупоров указывают как на сложность питания водоносной зоны рассолов, так и на обширную площадь водосбора.

С целью определения скорости водообмена в рассолах были измерены концентрации трития. Для морских вод бух. Суходол концентрации трития составляют среднее значение для поверхностных вод юга Приморья – 12,1 ТЕ, в то время как концентрация трития в рассолах всего 2,5 ТЕ, что может указывать как на затрудненный водообмен, так и на слабую связь с грунтовыми водами.

Результаты анализов газа из скважины № 2ПР показали, что в составе свободного газа преобладает  $\text{N}_2$  (25–70 об.%),  $\text{CO}_2$  (30–70 об.%) и  $\text{O}_2$  (2–11 об.%). На изливе дегазация проявляется микропузырьками, газовый фактор очень низкий. В газе присутствует метан ( $\text{CH}_4$  – 1025–17738 нл/л) и его гомологи ( $\text{C}_2\text{H}_6$  – 18–190 нл/л;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 4–78 нл/л).

Изучая природу метана данного района, Обжиров с коллегами [7] пришли к выводу, что источником углеводородных газов является палеобассейн, отложения которого содержат нефтегазоносные породы. Мезозойские отложения Приморья характеризуются средним изотопным составом углерода метана ( $\delta^{13}\text{C}$ ) равным  $-29,2\text{‰}$ – $-36,0\text{‰}$  PDB [7], иногда достигая  $-73,7$  [9], что указывает на органическое происхождение газа. Обогащение вод метаном связано с биохимическими процессами и обусловлено наличием рассеянного органического вещества в толщах водовмещающих пород. Согласно многочисленным работам [1, 15] 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.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования геохимии рассолов, окружающих вод и сопутствующих газов в прибрежной зоне бух. Суходол позволили сделать следующие выводы.

1. Соотношения стабильных изотопов  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в подземных и поверхностных водах района показывают единое атмогенное происхождение рассолов и окружающих вод. Содержания трития в рассолах указывают на замедленные условия водообмена.

2. Химический состав рассолов формируется при длительном взаимодействии инфильтрационных вод с диагенезированными терригенно-осадочными, пресноводными и морскими породами мезозоя (триаса). Анализ гидрохимических коэффициентов ( $rNa/rCl$ ,  $Cl/Br$ ,  $rSO_4 \cdot 100/rCl$  и пр.) указывает на высокую степень метаморфизма рассолов и соленых вод.

3. Профиль распределения РЗЭ в рассолах отражает геохимические характеристики областей питания рассолов, указывая на наличие карбонатных пород (ракушняков, известняков) в зоне питания. Данными породами могут быть известняки триаса, выходы которых отмечены в долинах рек Петровка и Суходол.

4. Проявления высокометаморфизованных Са–Na–Cl рассолов и сопутствующие углеводородные газы формируются при непосредственном влиянии палеобассейна, отложения которого содержат органические вещества.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН 12-III-A-08-161 и 12-III-A-08-159.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
2. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
3. Захаров Ю.Д., Попов А.М., Бурый Г.И., Смышляева О.П. Проблема границы нижнего и среднего триаса в шимеузской толще бассейна реки Петровки (южное Приморье) // Тихоокеанская геология. 2005. Т. 24. № 3. С. 49–56.
4. Маркевич П.В., Захаров Ю.Д. Триас и юра Сихотэ-Алиня. Кн. 1. Терригенный комплекс. Владивосток: Дальнаука, 2004. 421 с.
5. Левшенко Т.В., Ефремова А.Г. О формировании химического состава поровых вод в газопродуцирующих морских отложениях. – РНТС ВНИИЭГАЗ-ПРОМ // Сер. Геол. и разв. газ. и газоконд. месторожд. 1979. № 6. С. 25–30.
6. Маркевич П.В., Коновалов В.П., Малиновский А.И., Филиппов А.Н. Нижнемеловые отложения Сихотэ-Алиня, Владивосток: Дальнаука, 2000. 277 с.
7. Обжиров А.И., Гресов А.И., Шакиров Р.Б., Агеев А.А и др. Метанопроявления и перспективы нефтегазоносности Приморского края, Владивосток: Дальнаука, 2007. 167 с.
8. Соيفер В.Н., Горячев В.А., Вакуловский С.М., Катрич И.Ю. Тритиевые исследования природных вод в России. М.: ГЕОС, 2008. 286 с.
9. Челноков Г.А., Харитоновна Н.А., Зыкин Н.Н., Верещagina О.Ф. Генезис подземных минеральных вод прибрежных областей Приморья // Тихоокеанская геология. 2008. № 6. С. 65–72.
10. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Челноков А.Н., Edmunds W.M., Shand P. Минеральные воды Приморья (химический аспект). Владивосток: Дальнаука, 1999. 156 с.
11. Чудаева В.А., Миграция химических элементов в водах Дальнего востока, Владивосток: Дальнаука, 2002. 391 с.
12. Alibo D.S. and Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. Issue 3–4. P. 363–372.
13. Chopin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chem. Geol. 2002. V. 182. P. 57–68.
14. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
15. 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.
16. Horn R.A. Marine Chemistry (The structure of water and the chemistry of the hydrosphere // Willey-Interscience, 1969. 565 p.
17. Möller P., Rosenthal E., Dulski P., Geyer S. Characterization of recharge areas by rare earth elements and stable isotopes of H<sub>2</sub>O // 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
18. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. Issue 6. P. 1567–1579.

## **GEOCHEMISTRY AND GENESIS OF UNDERGROUND BRINES IN THE NORTHEASTERN PART OF USSURI BAY (PRIMORSKI KRAI)**

**G. A. Chelnokov, N. A. Kharitonova, and M. K. Vasil'eva**

*Far East Geological Institute, Far East Division, Russian Academy of Sciences  
pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia. E-mail: geowater@mail.ru*

The article presents original data on chemical and isotope structure of underground brines and accompanying gases in the coastal zone of the southern Primorski Krai (the Sukhodol Bay). Proceeding from the ratios of oxygen and hydrogen isotopes in brines and surrounding water, as well as the data on chemical composition and the rare-earth element content, we managed to reveal the genesis of brines, to define probable recharge areas and to estimate the circulation time. It is established that weak Ca-Na-Cl brines are highly metamorphosed and are not influenced by the modern sea water. The pattern of rare-earth elements distribution shows that water metamorphism is most likely related to diagenesis of marine and fresh-water sediments as well as to the interaction with continental carbonate deposits.  $^3\text{H}$  determinations proved that brines are formed in the zone of slow water exchange. The studied brines are typical for the earth-crust sites bearing oil and gas deposits; and brine occurrence in Cretaceous rocks most likely results from the overflow from parental Triassic sediments.

**Key words:** *hydrogeochemistry, brines, isotopes, search for hydrocarbons.*