

УДК 551.234 + 550.4 (571.64)

ТЕРМОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ ДАГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ОСТРОВ САХАЛИН): ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

Ершов Валерий Валерьевич¹,
valery_ershov@mail.ru

Никитенко Ольга Александровна¹,
nikitenko.olga@list.ru

Жарков Рафаэль Владимирович¹,
rafael_zharkov@mail.ru

¹ Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН,
Россия, 693022, г. Южно-Сахалинск, ул. Науки, 1Б.

Актуальность исследования определяется активной эксплуатацией в настоящее время гидротермальных систем как альтернативного источника энергии, использующего возобновляемые энергетические ресурсы, для извлечения редких металлов, развития экологического, лечебно-оздоровительного и экстремального туризма. Выявление типов гидротермальных месторождений, геологических условий и закономерностей их образования и современной деятельности необходимо для правильной оценки их практического использования. На севере о. Сахалин известно Дагинское термоминеральное месторождение, гидрогеохимические особенности которого пока слабо изучены.

Цель: получить новые данные о физико-химических параметрах термоминеральных вод Дагинского месторождения и провести сравнительный анализ гидрогеохимических особенностей его разных участков (Северного, Центрального, Южного), а также предложить механизм, объясняющий происхождение и закономерности формирования химического состава исследуемых вод.

Объект: термоминеральные воды Дагинского месторождения (о. Сахалин).

Методы. Химико-аналитические исследования термоминеральных вод выполнены в Центре коллективного пользования Института морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук. Значения удельной электрической проводимости исследуемых вод определялись кондуктометрическим методом, pH – потенциометрическим методом. Поверхностные температуры вод в термоминеральных источниках измерялись с помощью цифрового термометра. Определение концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Br^- проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, концентраций HCO_3^- и CO_3^{2-} – титриметрическим методом, концентраций B и Si – спектрофотометрическим методом. Содержание органического и неорганического углерода, а также общего азота определялось методом высокотемпературного каталитического окисления. Пластовые температуры термоминеральных вод рассчитывались с помощью гидрохимических геотермометров – K-Mg, Na-K, Mg-Li, Na-Li, SiO_2 .

Представлены результаты современных гидрогеохимических исследований Дагинского месторождения, проведенных в период с 2014 по 2019 гг. Установлено, что в пределах месторождения наблюдается пространственная гидрогеохимическая неоднородность, которая выражается в различии физико-химических показателей термоминеральных вод – поверхностных температур, величине общей минерализации, концентрации некоторых компонентов ионно-солевого состава – на разных его участках (Северном, Центральном и Южном). Воды на трех участках имеют одинаковый Cl-Na состав, но на Южном и Центральном участках они имеют более высокие концентрации Na^+ , HCO_3^- , Si , а на Северном – K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} . Воды источников Северного участка характеризуются также более высокой минерализацией (в 2–8 раз) и более низкими значениями поверхностных температур (в основном на 10–15 °С) по сравнению с водами источников Южного и Центрального участков. На основании полученных гидрогеохимических данных предложена модель формирования термоминеральных вод Дагинского месторождения, включающая в себя три «конечных члена». Согласно этой модели, формирование исследуемых вод происходит в результате смешения зрелых солоноватых подземных вод Северо-Сахалинского артезианского бассейна, предположительно развитых в нижней части нутовской свиты, с современными пресными метеорными водами при их инфильтрации в области питания артезианского бассейна, а также солеными морскими водами Ныйского залива в зоне разгрузки термоминеральных вод. Доля пресных инфильтрационных вод метеорного генезиса в термоминеральных водах может составлять от 15 до 80 %, доля морских вод – до 30 %. Существенное влияние на химический состав исследуемых вод оказывают процессы в системе «вода–порода–газ–органическое вещество»: сульфатредукция, катионный обмен и сорбция-десорбция. Расчетные пластовые температуры для Дагинского месторождения составляют преимущественно 60–100 °С, что соответствует глубине их циркуляции примерно 2–3 км.

Ключевые слова:

термоминеральные воды, химический состав, катионный обмен, сульфатредукция, сорбция–десорбция, гидрогеохимическая модель, гидрохимические геотермометры, Сахалин.

Введение

На территории Дальнего Востока известно большое количество минеральных источников, которые находятся в разнообразных геологических условиях. Вопросам геохимии минеральных вод этого региона посвящено значительное количество работ, например,

[1–8]. Однако генезис, геохимическая изменчивость и полезные свойства этих вод изучены пока недостаточно. Одним из интересных районов Дальнего Востока для понимания факторов, обуславливающих формирование и эволюцию химического состава минеральных вод, является о. Сахалин. Здесь установ-

лены многочисленные естественные выходы как холодных, так и термальных минеральных вод разного типа, кроме того, многие гидроминеральные месторождения здесь вскрыты поисково-разведочными скважинами. Исследуемое в настоящей работе Дагинское месторождение является одним из наиболее крупных на о. Сахалин. Оно расположено в северо-восточной части острова, на побережье Ныйского залива Охотского моря, и представлено тремя относительно обособленными группами горячих источников, из которых разгружаются подземные воды с температурой до 53 °С. На территории месторождения установлен режим особой охраны – термоминеральные источники являются памятником природы регионального значения лечебно-оздоровительного профиля [9]. В настоящее время ряд источников здесь оборудован специальными конструкциями для принятия оздоровительных ванн, которые активно используются населением. Относительная близость углеводородных залежей, перспективы использования бальнеологических и рекреационных ресурсов Дагинского месторождения обуславливают высокий интерес к проведению здесь гидрогеологических исследований [10–14]. Как правило, исследования Дагинских источников включают в себя наблюдения за химическим составом и поверхностными температурами разгружаемых термоминеральных вод, тогда как вопросы генетического происхождения этих вод практически не рассматриваются.

Цель настоящей работы – получить новые данные о физико-химических параметрах термоминеральных вод Дагинского месторождения и провести сравнительный анализ гидрогеохимических особенностей его разных участков, а также предложить механизм, объясняющий происхождение и закономерности формирования химического состава исследуемых вод.

Объект и методы исследования

В тектоническом отношении Дагинское месторождение термоминеральных вод приурочено к восточной части Северо-Сахалинской впадины и тектонически контролируется Хоккайдо-Сахалинской системой разломов [15]. С позиции гидрогеологии рассматриваемое месторождение соответствует восточной части Северо-Сахалинского артезианского бассейна [16]. Бассейн выполнен рыхлыми и слаболитифицированными отложениями четвертичного, плиоценового и миоценового возраста, общая мощность которых составляет от 2000 до 8000 м. Фундамент бассейна представлен сильно литифицированными образованиями верхнемелового возраста. В пределах артезианского бассейна широко распространены мощные региональные глинистые водоупорные слои (до 1 км), что обусловило его этажное строение. В восточной части бассейна в гидрогеологическом разрезе выделяют три гидрогеологических этажа: верхний этаж состоит из четвертичных и плиоценовых преимущественно песчаных отложений; средний этаж сложен песчаными отложениями средне-верхнемиоценового возраста, которые подстилаются мощной толщей глинистых отложений нижне-

среднемиоценового возраста; нижний этаж представлен песчаными нижнемиоценовыми отложениями. Верхний и средний гидрогеологические этажи в этой части бассейна разделены глинистым водоупором верхнемиоценового возраста. В свою очередь, в западной части артезианского бассейна выделяют только два гидрогеологических этажа – отложения верхнемиоценового и средне-верхнемиоценового возраста здесь включают в верхний этаж. Считается, что Дагинское месторождение приурочено к горизонтам нутовской свиты плиоценового возраста, состоящей из водоупорных глин и водоносных песчаников, общая мощность которых составляет до 3500 м [12].

Сложное гидрогеологическое строение Северо-Сахалинского артезианского бассейна обуславливает проявление выраженной гидродинамической и гидрохимической зональности на его территории [16]. В основной водосборной части бассейна развита зона свободного водообмена, в пределах которой распространены пресные гидрокарбонатно-натриевые воды. Тогда как ближе к северной части бассейна в нижней части гидрогеологического разреза – ниже плиоценового водоносного комплекса – получила развитие зона затрудненного водообмена, для которой характерны гидрокарбонатно-натриевые воды с минерализацией около 3 г/л. По мере приближения к северной и восточной окраинам артезианского бассейна в его гидрогеологическом разрезе начинают преобладать подземные воды хлоридно-натриевого состава с минерализацией преимущественно от 12 до 28 г/л, а зона пресных и солоноватых вод здесь имеет сравнительно небольшую мощность [16].

Область разгрузки термоминеральных вод представляет собой вытянутый в северо-восточном направлении (к литоральной зоне Ныйского залива) участок протяженностью примерно один километр (рис. 1). Морфологически термоминеральные источники представляют собой воронкообразные углубления диаметром от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров, из которых происходит разгрузка газоводных флюидов (рис. 2). В химическом составе свободно выделяющихся газов доминирует CH_4 (до 93,7 %), в значительно меньшем количестве здесь присутствует N_2 (до 9 %), CO_2 (до 1 %), C_2H_6 (до 0,056 %) и другие газы [17, 18]. Всего в пределах месторождения насчитывается более 60 источников [13]. На территории месторождения выделяют три участка: Южный, Центральный и Северный. Источники Северного участка расположены непосредственно в приливно-отливной зоне и периодически затопляются морскими водами Ныйского залива. Поскольку источники Южного и Центрального участков расположены на некотором удалении от литоральной зоны Ныйского залива, влияние морских вод здесь проявляется в гораздо меньшей степени. Однако многие источники Южного и Центрального участков расположены в заболоченном понижении, которое в периоды весеннего снеготаяния или интенсивных дождей заполняется пресными атмосферными осадками.

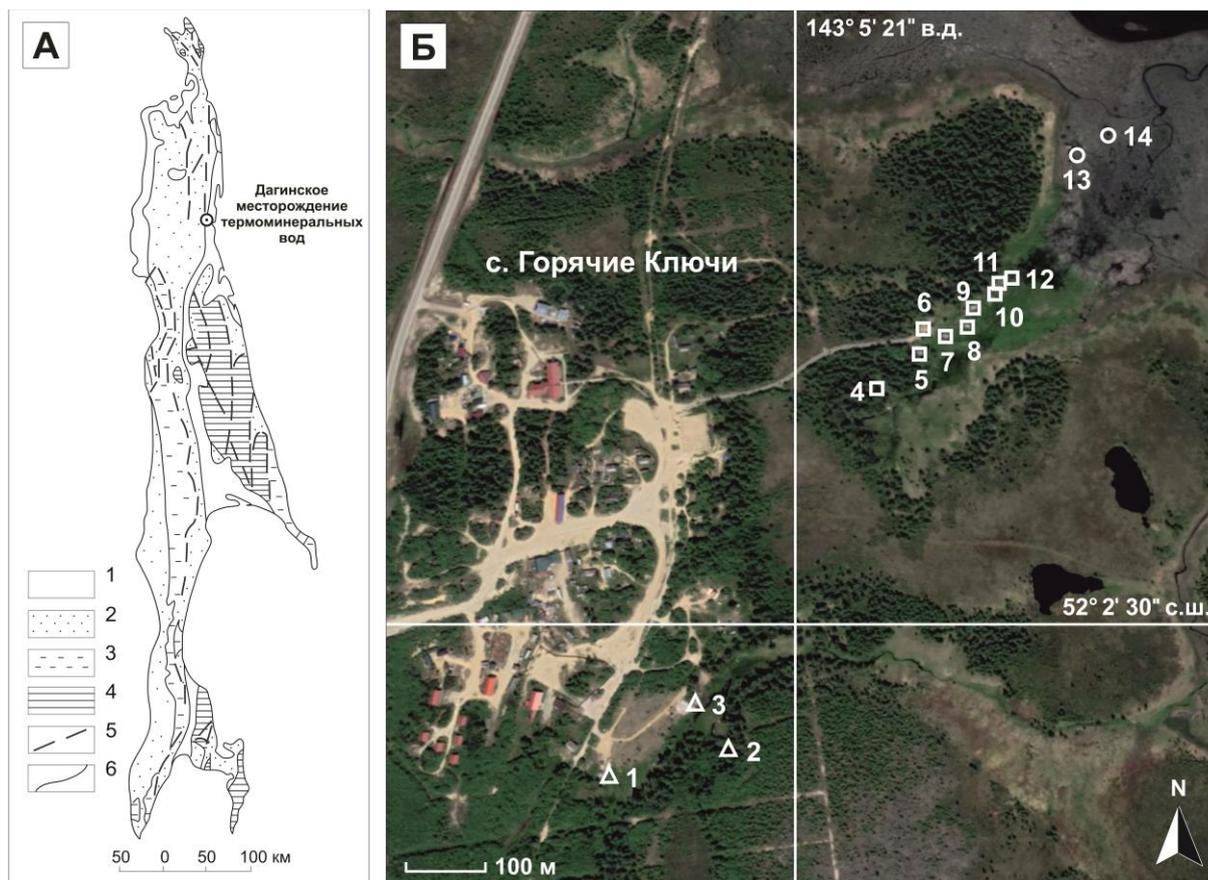


Рис. 1. Характеристика района исследования: А) местоположение Дагинского месторождения термоминеральных вод на о. Сахалин с указанием геологических условий по [19]: 1 – седиментитовая четвертичная надформация, 2 – литолитовая палеоген-неогеновая надформация, 3 – метаобломочнолитолитовая меловая мезаформация метаморфитовой палеозой-мезозойской надформации, 4 – метаморфитовая палеозой-мезозойская надформация, 5 – основные разрывные дислокации; 6 – стратиграфические границы геологических формаций; Б) схема расположения опробованных источников и скважин на разных участках месторождения: Южном (1 – Молодость, 2 – Здоровье, 3 – Мечта), Центральном (4 – Озерный, 5 – Александровский, 6 – Скважина № 4, 7 – Пионер, 8 – Партизан, 9 – Патриот, 10 – Питьевой, 11 – Стиральный, 12 – Трепанг) и Северном (13 – Морской-1, 14 – Морской-2)

Fig. 1. Characteristics of the research area: A) location of the Daginsky field of thermomineral waters on Sakhalin Island with indication of geological settings from [19]: 1 – Quaternary system, 2 – Paleogene-Neogene system, 3 – Cretaceous system, 4 – Paleozoic-Mesozoic system; 5 – main discontinuous dislocations; 6 – stratigraphic boundaries; B) schematic maps of the sampled springs and wells in different site of the field: Southern (1 – Molodost, 2 – Zdorovye, 3 – Mechta), Central (4 – Ozerny, 5 – Aleksandrovskiy, 6 – Well no. 4, 7 – Pioner, 8 – Partizan, 9 – Patriot, 10 – Pityevoy, 11 – Stiralny, 12 – Trepang), Northern (13 – Morskoy-1, 14 – Morskoy-2)

Отличительной особенностью Дагинского месторождения термоминеральных вод является наличие на его территории одноименного грязевулканического проявления, которое представлено группой небольших грифонов высотой около 25–30 см [20]. Подобные грязевые грифоны встречаются на Северном участке. Наши исследования показали, что по гидрогеохимическим параметрам Дагинское грязевулканическое проявление не соответствует типичным грязевым вулканам Земли [21]. Мы считаем, что Дагинское водогазепроявление нельзя относить к грязевым вулканам – грязевые грифоны и горячие источники на Дагинском участке имеют общий генезис и являются единой специфической гидротермальной системой.

Полевые исследования на Дагинском месторождении термоминеральных вод проводились в период с 2014 по 2019 гг. Отбор проб термоминеральных вод

осуществлялся из источников и скважин, расположенных на разных участках месторождения – Южном, Центральном и Северном (рис. 1). Измерения поверхностных температур в опробованных источниках проводились с помощью цифрового измерительного преобразователя AZ8803 Dual K Thermometer (диапазон рабочих температур от –50 до +1300 °С) с датчиком температуры КТХА 01.02-002-к1-И-Т310-3 (диапазон рабочих температур от –40 до +1000 °С). Химико-аналитические исследования термоминеральных вод проводились в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия). Водородный показатель определялся с помощью рН-метра «3110 ProfiLine» (WTW, Германия). Концентрации компонентов ионно-солевого состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Br^-) определялись методом высокоэффективной жидкостной

хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим детектором (Shimadzu, Япония). Предварительно пробы фильтровались через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} определялись титриметрическим методом с визуальной индикацией конечной точки титрования. Измерения концентраций кремния (мономерно-димерных форм) и бора выполнялись

фотометрическим методом на спектрофотометре УФ-1200 (ТМ «Эковью», Россия). Содержание органического (TOC – total organic carbon) и неорганического (IC – inorganic carbon) углерода, а также общего азота (TN – total nitrogen) в исследуемых водах определялось методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе TOC-L-CSN с приставкой TNM-L (Shimadzu, Япония).



Рис. 2. Морфология термоминеральных источников Дагинского месторождения
Fig. 2. Morphology of thermomineral springs of the Daginsky field

Результаты исследования и их обсуждение

Выполненные исследования показали, что для Дагинского месторождения характерна пространственная гидрогеохимическая неоднородность, выраженная в различиях физико-химических показателей термоминеральных вод в источниках, расположенных на разных участках – Северном, Центральном и Южном. Наиболее сильно указанная неоднородность проявляется в различиях общей минерализации термоминеральных вод, значения которой варьируют от 1,3 до 11,1 г/л. Видно, что минерализация вод в источниках Центрального и Южного участков не превышает 2,6 г/л, тогда как минерализация вод в источниках Северного участка является более высокой и составляет от 5,6 до 11,1 г/л (табл. 1). Анализ литературных данных показал, что минерализация вод Дагинского месторождения может изменяться еще в более широком диапазоне – от 1,4 до 23,7 г/л [10, 14]. При этом наиболее высокий показатель минерализации, согласно этим данным, также наблюдается в источниках Северного участка. Похожая тенденция характерна для термоминеральных источников, расположенных в прибрежных морских районах [22]. Для таких районов наблюдается рост общей минерализации и концентрации ряда компонентов ионно-солевого состава разгружаемых вод по мере приближения к морскому побережью, что связывают с интрузией морских вод в термоминеральные источники.

Химический состав термоминеральных вод характеризуется практически исключительным преобладанием Na^+ и Cl^- (рис. 3), концентрации которых в зависимости от показателя общей минерализации изменяются в водах разных источников от 681 до 6297 мг/л и от 460 до 3541 мг/л соответственно. Воды, разгружающиеся на разных участках месторождения,

относятся к одному Cl–Na типу, но концентрации компонентов ионно-солевого состава в них несколько различаются. Например, воды источников Северного участка характеризуются более высокими значениями отношений K/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl , SO_4/Cl , Cl/B по сравнению с водами источников Южного и Центрального участков. Тогда как значения отношений Na/Cl , HCO_3/Cl и Si/Cl в водах источников Южного и Центрального участков выше, чем Северного. Таким образом, нормирование на содержание хлорид-иона показывает, что воды на Южном и Центральном участках имеют более высокие относительные концентрации Na^+ , HCO_3^- , Si , а воды на Северном участке – K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , B .

Как правило, в области питания артезианского бассейна, расположенной на более высоких отметках земной поверхности, происходит инфильтрация пресных атмосферных осадков. На исследуемой нами территории область питания могут быть склоны Джимдан-Дагинского поднятия, которое удаленно на несколько десятков километров к западу от Дагинских источников. Затем под влиянием разности напоров происходит миграция инфильтрационных вод в границах водоносных горизонтов к области разгрузки. При миграции химический состав этих вод относительно слабо изменяется в результате гипергенных процессов – разрушения минералов горных пород при взаимодействии с водой. В случае Дагинских источников разгрузка артезианских вод происходит в прибрежной части Ныйского залива. Следовательно, морские воды здесь оказывают значительное влияние на формирование химического состава термоминеральных вод. В этой связи наблюдаемая пространственная гидрогеохимическая неоднородность в пределах Дагинского месторождения может быть обусловлена смешением гипергенно измененных прес-

ных вод артезианского бассейна с морскими водами Ныйского залива на земной поверхности. Однако, как будет показано ниже, такая модель (с двумя «конечными членами») не позволяет объяснить наблюдаемые гидрогеохимические показатели термоминеральных источников на разных участках месторождения.

Мы полагаем, что формирование химического состава Дагинских термоминеральных вод можно удовлетворительно объяснить с помощью модели с тремя «конечными членами». Согласно данной модели, происходит смешение зрелых солоноватых подзем-

ных вод, развитых, предположительно, в нижней части нутовской свиты (первый «конечный член»), с пресными инфильтрационными водами (второй «конечный член»), а в области разгрузки происходит подмешивание в термоминеральные источники соленых морских вод Ныйского залива (третий «конечный член»). Таким образом, в качестве трех «конечных членов» нашей гидрогеохимической модели были приняты воды разного генезиса, существенно различающиеся по геохимическим показателям (табл. 2).

Таблица 1. Физико-химические параметры термоминеральных вод Дагинского месторождения на разных участках (Южный, Центральный, Северный)

Table 1. Physical-chemical characteristics of thermomineral waters of the Duginsky field in different site (Southern, Central, Northern)

Источник Spring	Дата отбора Sampling date	T, °C	pH	M	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Li ⁺	Br ⁻	B	Si	TOC	IC	TN
Южный участок/Southern site																			
Молодость Molodost	09.06.2014	39	8,2	2,4	810	10,5	27,3	6,9	1264	305	0,5	6,5	26,5	3,2	2,6	–	–	61	<ПО
	28.03.2017	37	7,1	2,1	689	5,4	22,0	4,3	1064	285	0,1	<ПО	8,0	3,8	–	–	–	57	1,6
	07.10.2019	38	7,8	2,0	709	8,2	22,6	5,1	996	256	0,5	<ПО	20,9	2,6	2,2	14,4	0,1	56	1,5
Мечта Mechta	28.03.2017	37	7,3	2,2	746	7,1	26,0	4,2	1146	295	0,1	<ПО	8,0	4,0	–	–	–	57	1,6
	07.10.2019	37	7,5	2,2	756	8,2	26,8	5,9	1096	268	0,6	<ПО	33,6	2,9	2,2	14,8	0,8	56	1,9
Здоровье Zdorovye	28.03.2017	26	7,1	2,3	780	7,8	24,0	4,0	1227	270	0,1	<ПО	7,0	4,1	–	–	–	54	1,7
	07.10.2019	27	7,6	2,3	792	9,5	24,4	5,1	1162	268	0,2	<ПО	31,4	2,6	2,3	14,5	0,2	56	2,1
Центральный участок/Central site																			
Александровский Aleksandrovskiy	28.03.2017	40	6,9	1,4	460	3,7	22,0	2,2	720	170	0,7	<ПО	5,0	2,7	–	–	–	35	2,5
	07.10.2019	42	7,5	1,3	464	4,7	22,8	2,1	681	146	0,6	12,3	15,5	1,7	0,6	17,3	2,4	30	3,7
Партизан Partizan	28.03.2017	42	7,3	1,8	595	2,8	26,0	1,8	954	185	1,5	<ПО	2,0	3,9	–	–	–	35	1,1
	07.10.2019	39	7,3	1,8	614	3,5	28,9	2,1	930	171	1,2	2,7	7,4	2,5	1,5	14,9	1,2	35	1,0
Патриот Patriot	28.03.2017	41	6,8	1,6	546	2,9	25,0	2,4	884	170	1,1	<ПО	1,0	3,5	–	–	–	36	1,3
	07.10.2019	40	7,2	1,6	549	3,6	27,3	3,0	837	159	1,1	6,9	11,4	2,2	1,2	15,8	3,8	32	2,2
Трепанг Trepang	28.03.2017	30	7,2	2,2	732	3,2	35,0	4,8	1225	190	0,7	<ПО	2,0	4,9	–	–	–	37	1,3
Стиральный Stiralny	07.10.2019	32	7,5	2,6	885	4,4	48,7	8,6	1417	171	0,5	0,6	22,0	3,8	2,7	17,3	13,5	34	1,8
Питьевой Pitevoy	07.10.2019	35	7,5	1,7	571	3,9	26,7	5,6	873	162	0,6	0,2	9,8	2,3	1,4	14,0	14,2	34	1,8
Пионер Pioneer	28.03.2017	40	7,0	1,6	550	4,1	22,0	1,2	872	190	0,6	<ПО	3,0	3,2	–	–	–	39	1,1
	07.10.2019	40	7,3	1,6	540	5,0	24,9	1,4	816	146	5,8	14,4	15,3	2,0	0,7	17,5	–	30	4,2
Озерный Ozerny	28.03.2017	31	7,4	1,5	509	3,2	18,0	1,4	770	205	0,3	<ПО	5,0	2,5	–	–	–	39	0,8
	07.10.2019	35	7,2	1,5	525	3,8	22,0	1,5	760	183	2,6	5,1	14,5	1,6	1,0	16,0	1,6	38	1,6
Скважина № 4 Well no. 4	28.03.2017	49	7,8	2,3	770	6,2	18,0	3,0	1160	330	0,1	<ПО	5,0	3,8	–	–	–	63	2,1
	07.10.2019	47	7,9	2,3	815	8,1	20,0	3,8	1149	317	0,2	<ПО	31,8	2,9	2,4	14,8	8,9	65	2,0
Северный участок/Northern site																			
Морской-1 Morskoy-1	09.06.2014	30	7,9	5,6	1829	21,1	158,9	23,7	3397	162	10,9	<ПО	55,6	9,4	3,4	–	–	32	–
Морской-2 Morskoy-2	07.10.2019	22	7,3	11,1	3541	89,2	183,2	270,7	6297	146	570,1	<ПО	36,0	13,1	3,6	11,4	8,7	28	3,5

Примечания. <ПО – ниже предела обнаружения метода; «–» – компонент не определялся. Концентрации компонентов представлены в мг/л, концентрация Li⁺ – в мкг/л; M (общая минерализация) – в г/л. Концентрации NO₂⁻ и CO₃⁻ для всех проб составляют <ПО. Местоположение источников приведено на рис. 1.

Notes. <ПО – below detection limit; «–» – the component not measured. The concentrations of the components are presented in mg/l, the Li⁺ concentration is in µg/l, and M (total dissolved solids) – in g/l. The NO₂⁻ and CO₃⁻ concentrations for all samples are below the detection limit. The location of the springs is shown in Fig. 1.

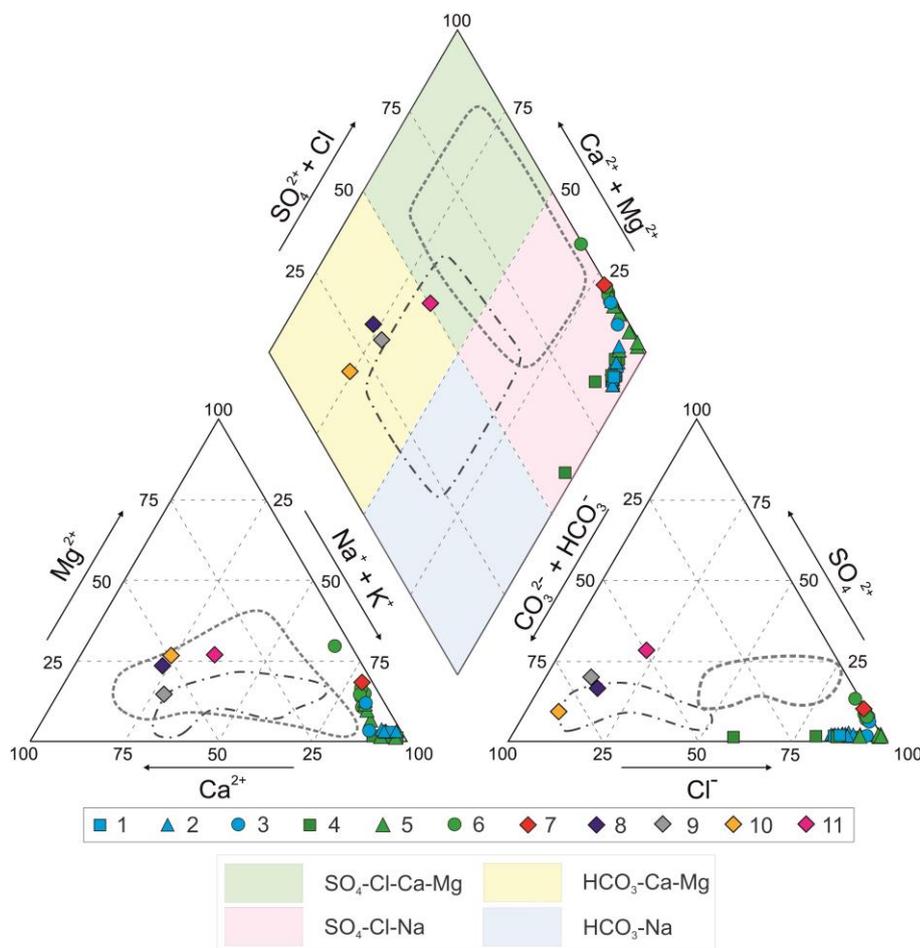


Рис. 3. Диаграмма Пайпера для термоминеральных вод Дагинского месторождения (1 – Южный участок, 2 – Центральный участок, 3 – Северный участок). Для сравнения представлены соотношения основных ионов в водах Дагинского месторождения по результатам исследований прошлых лет (4 – Южный участок, 5 – Центральный участок, 6 – Северный участок) по данным [14]; в стандартной морской воде (7) по данным [23]; в усредненной речной воде (8) по данным [24]; в дождевой воде г. Южно-Сахалинска (9); в усредненной грунтовой воде (10) по данным [25]; в усредненной подземной воде зоны гипергенеза (11) по данным [25]. Пунктирной линией обозначены области, соответствующие соотношению основных ионов в снеготалых водах о. Сахалин, штрихпунктирной – в дождевых водах о. Сахалин по данным [26]

Fig. 3. Piper diagram for thermomineral waters of the Daginsky field (1 – Southern site, 2 – Central site, 3 – Northern site). For comparison, the concentrations of these components in the waters of the Daginsky field (4 – Southern site, 5 – Central site, 6 – Northern site) are shown based on the results of previous years studies from [14]; in standard seawater (7) from [23]; in average river waters (8) from [24]; in rainwater (9); in average groundwater leaching (10) from [25]; in average groundwater of the hypergenesis zone (11) from [25]. The dotted line indicates the areas corresponding to the ratio of the main ions in snowmelt waters; the dash-dotted line shows the areas in rain waters from [26]

Таблица 2. Характеристика «конечных членов» модели формирования термоминеральных вод Дагинского месторождения

Table 2. Characteristics of the «end-members» of the model for the formation of thermomineral waters of the Daginsky field

«Конечный член» смешения/«End-member» of mixing	M	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Si	Li ⁺	B
I – зрелые солоноватые подземные воды mature brackish groundwaters	2,8	920	10	36	8	1450	340	0	17	0,035	3,2
II – современные пресные метеорные воды modern fresh meteoric waters	0,15	10	3	16	4	10	80	15	8	0,004	0,05
III – морские воды/seawaters	34,7	10652	395	409	1280	19164	139	2682	2,8	0,17	4,5

Примечания. Концентрации компонентов представлены в мг/л, M (общая минерализация) – в г/л.

Notes. The concentrations of the components are presented in mg/l, M (total dissolved solids) in g/l.

Схематично предлагаемая нами модель может быть продемонстрирована на диаграммах K⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Cl⁻, SO₄²⁻-Cl⁻, Si-Cl⁻. Однако наилучшим образом процесс формирования химического состава тер-

моминеральных вод Дагинского месторождения можно показать на диаграмме B-Cl⁻, которая позволяет оценить пропорции смешения вод, соответствующих трем «конечным членам» модели (рис. 4). На

этой диаграмме фигуративные точки, соответствующие термоминеральным источникам Южного и Центрального участков, отражают процесс смешения первого и второго «конечных членов». При этом смешение высокотемпературных зрелых подземных вод с холодными инфильтрационными водами метеорного генезиса приводит не только к очевидному снижению общей минерализации термоминеральных вод, но и к нарушению термодинамического равновесия в системе. Последнее, вероятно, оказывает существенное влияние на перераспределение бора в системе «вода–порода». Это обусловлено тем, что температурные условия выступают одним из ключевых факторов, влияющих на процессы сорбции–десорбции бора. Десорбция бора протекает с повышением температуры и полностью завершается при достижении 100 °С, тогда как его сорбция, напротив, происходит при низких температурах [27]. Таким образом, подмешивание холодных инфильтрационных вод приводит к снижению концентраций водорастворенного бора в термоминеральных водах за счет его сорбции глинистыми минералами вмещающих пород. По этой причине фигуративные точки, соответствующие термоминеральным источникам Южного и Центрального участков, несколько отклонены от модельной линии смешения первого и второго «конечных членов». В свою очередь, фигуративные точки, соответствующие термоминеральным источникам Северного участка, отражают процесс смешения второго и третьего «конечных членов». Для этих источников установлены наиболее высокие значения отношения Cl^-/B и общей минерализации по сравнению с источниками Южного и Центрального участков, где влияние морских вод является минимальным.

Видно, что доля пресных инфильтрационных вод метеорного генезиса в источниках Южного и Центрального участков может составлять от 15 до 80 %. Тогда как доля морских вод в источниках Северного участка составляет менее 30 % (рис. 4). При этом наиболее точно пропорции смешения первого и второго «конечных членов» модели, на наш взгляд, можно оценить по соотношению концентраций Na^+ и Cl^- в исследуемых термоминеральных водах (рис. 5), поскольку эти ионы не только являются макрокомпонентами (т. е. присутствуют в больших концентрациях), но и в меньшей степени подвержены влиянию вторичных процессов. Согласно диаграмме Na^+-Cl^- , доля пресных вод в составе вод Южного и Центрального участков составляет, как правило, менее 50 %, что в целом не противоречит оценкам, полученным по диаграмме $B-Cl^-$.

Отметим, что линия смешения первого и второго «конечных членов» может быть обусловлена не только инфильтрацией пресных метеорных вод в области питания Северо-Сахалинского артезианского бассейна, но и быть результатом их непосредственного подмешивания в термоминеральные источники уже в зоне разгрузки. Учитывая, что некоторые источники расположены в заболоченном понижении, а существующий каптаж не обеспечивает им надежную изоляцию от поверхностных вод, такое предположение

является вполне допустимым. Для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования сезонных изменений химического состава термоминеральных вод, т. е. опробования Дагинских источников в период снеготаяния, засухи, дождей и др.

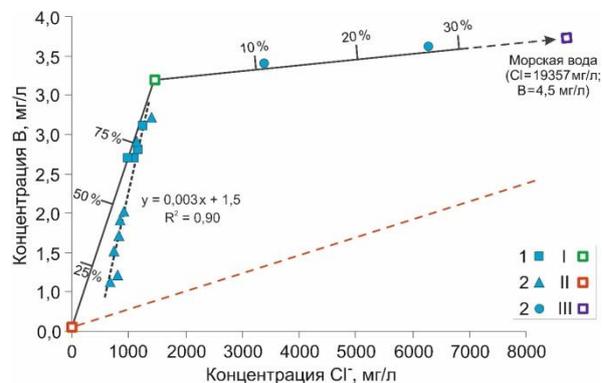


Рис. 4. Соотношение концентраций Cl^- и B в термоминеральных водах Дагинского месторождения (1 – Южный участок, 2 – Центральный участок, 3 – Северный участок) и предложенная модель их формирования, где I – первый «конечный член», II – второй «конечный член», III – третий «конечный член». Для сравнения красной пунктирной линией показан тренд смешения поверхностных и морских вод

Fig. 4. Ratio of Cl^- and B concentrations in the thermomineral waters of the Daginsky field (1 – Southern site, 2 – Central site, 3 – Northern site) and the proposed model of their formation, where I is the first «end-member», II is the second «end-member», III is the third «end-member». For comparison, the red dotted line shows the mixing trend of surface water and seawater

Остановимся подробнее на геохимической характеристике трех конечных членов предложенной модели. В качестве третьего «конечного члена» модели был принят стандартный состав морской воды [23], поскольку мы не располагаем полным набором данных по содержанию макро- и микроэлементов в водах Охотского моря. Второй «конечный член» модели соответствует современным поверхностным водам метеорного происхождения. Анализ сведений о химическом составе атмосферных осадков о. Сахалин по данным из работы [26] показал, что минерализация метеорных вод здесь не превышает 31 мг/л. Дополнительно нами был выполнен химический анализ пробы дождевых вод, отобранной в г. Южно-Сахалинск в сентябре 2018 г., по результатам которого мы получили сопоставимые данные. Однако содержание бора в нашей пробе является более высоким даже по сравнению с речными и грунтовыми водами. Мы объясняем это тем фактом, что отбор пробы производился в пределах урбанизированной территории. Известно, что химический состав атмосферных осадков при их инфильтрации в область развития подземных вод существенно изменяется за счет взаимодействия с почвенным слоем и нижележащими породами. Эти изменения будут нарастать по мере увеличения времени такого взаимодействия. Например, минерализация

природных вод, связанных с атмосферными водами поверхностного стока, последовательно увеличивается, достигая значений около 400 мг/л, согласно ряду: речные воды, грунтовые воды выщелачивания, подземные воды зоны гипергенеза [24, 25]. В этой связи для минерализации (и химического состава) второго «конечного члена» модели были взяты значения, которые лежат в промежутке между исходными атмосферными осадками и уже сильно измененными подземными водами, развитыми в зоне гипергенеза (табл. 2).

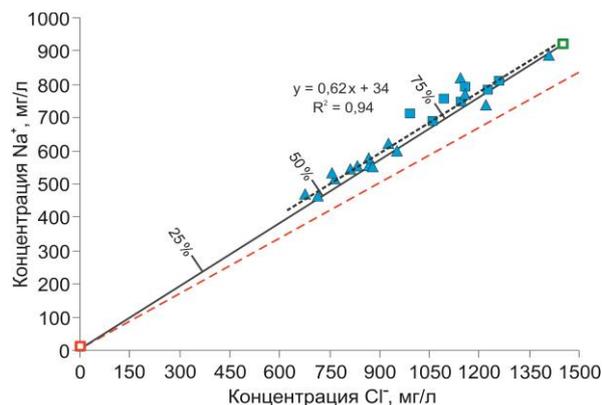


Рис. 5. Соотношение концентраций Na^+ и Cl^- в термоминеральных водах Дагинского месторождения. Условные обозначения – на рис. 4

Fig. 5. Ratio of Na^+ and Cl^- concentrations in the thermomineral waters of the Duginsky field. Legend is in Fig. 4

Первый «конечный член» модели представляет собой зрелые подземные воды, формирование которых происходит в результате процессов взаимодействия в системе «вода–порода–газ–органическое вещество». Эти воды являются, по нашему мнению, «истинными» Дагинскими термоминеральными водами. Мы полагаем, что они локализируются в нижней части артезианского бассейна (т. е. в условиях замедленного водообмена при достаточно высоких температурах и давлениях), находятся в термодинамическом равновесии с вмещающими породами и образованы смешением древних морских вод, сингенетичных осадочной толще, с древними инфильтрационными водами метеорного происхождения.

Эволюция осадочных бассейнов о. Сахалин включала несколько циклов субаквального и континентального развития в результате нескольких трансгрессий и регрессий моря [28]. Вследствие этого на континентальных стадиях развития изначально морских осадочных бассейнов, в том числе Северо-Сахалинского, происходило их опреснение за счет притока инфильтрационных вод метеорного происхождения. Таким образом, при захоронении осадочного материала в поровое пространство поступали морские и метеорные воды. Кроме того, Северо-Сахалинский артезианский бассейн на востоке сливается с морским седиментационным бассейном Охотского моря [16], поэтому поступление морских вод в область формирования термоминеральных вод

Дагинского месторождения может происходить и в результате конвективно-диффузионного массопереноса в соответствии с градиентом концентраций растворенных веществ [29].

Для определения генезиса природных вод часто привлекают данные о содержании стабильных изотопов кислорода и водорода ($\delta^{18}\text{O}$, δD). Значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для термоминеральных вод Дагинского месторождения находятся в интервалах $(-15,3; -14,1)$ и $(-106,8; -101,7)$ ‰ SMOW соответственно и хорошо ложатся на глобальную линию метеорных вод Крейга, что указывает на преимущественно метеорное происхождение этих вод [30]. В то же время разгружаемые термоминеральные воды существенно отличаются по минерализации и химическому составу от атмосферных осадков, так и от подземных вод зоны свободного водообмена (рис. 3). Это также позволяет предположить наличие некоторой доли вод морского генезиса в их составе. Исходя из концентрации Cl^- , который является консервативным анионом, предполагаемая доля морской воды в составе зрелых подземных вод примерно равна 7 %. Отметим, что такая небольшая примесь морских вод слабо скажется на первоначальном изотопном составе исследуемых вод, учитывая погрешность изотопного анализа и естественную вариабельность изотопного состава метеорных вод (например, из-за колебаний температуры воздуха). Следовательно, мы не можем здесь ожидать больших отклонений фигуративных точек от линии метеорных вод на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD . Поэтому изотопные данные в нашем случае имеют ограниченную информативность, и мы в своих рассуждениях оперируем в основном данными о химическом составе.

Большое влияние на формирование химического состава зрелых подземных вод артезианского бассейна (первый «конечный член») оказывают процессы их взаимодействия с вмещающими породами. Известно, что состав обменных катионов осадочных пород определяется гидрохимическими условиями осадконакопления. Так, в составе сорбированных катионов пород морского происхождения, не испытавших гипергенного изменения, доминирует Na^+ [31]. Этот катион преобладает в морской воде и поэтому является главным катионом в поглощающем комплексе пород. В случае поступления в бассейн пресных инфильтрационных вод происходит смещение сорбционного равновесия и вытеснение подвижных катионов из поглощающего комплекса пород в водный раствор. Катионы, обладающие большей энергией поглощения (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), вытесняют Na^+ из поглощающего комплекса. Следовательно, концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ в водном растворе будут уменьшаться, а концентрация Na^+ , напротив, увеличиваться. Эти обменные реакции мы видим и на современном этапе развития Дагинского месторождения – наблюдаемые концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ в термоминеральных водах Южного и Центрального участков оказываются ниже, чем это следует из расчетных значений при смешении зрелых подземных вод артезианского бассейна с пресными инфильтрационными водами, т. е. первого и второго «конечных членов». Отметим, что возмож-

ность протекания реакций катионного обмена между термоминеральными водами и илами Дагинских источников, в результате которых Mg^{2+} частично удаляется из раствора, а поглощенный Na^+ илов вовлекается в раствор, рассматривалась также в работах [14, 20].

Известно, что в седиментационных бассейнах в местах естественной разгрузки метана протекает ряд микробиальных процессов по его трансформации. В частности, некоторая часть метана в анаэробной зоне осадочных отложений окисляется при участии консорциума анаэробных метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий в соответствии с реакцией [32]:



В термоминеральных водах Дагинского месторождения между концентрациями HCO_3^- и SO_4^{2-} имеется отрицательная корреляционная зависимость, для отображения которой удобно использовать линейно-логарифмическую форму (рис. 6). Коэффициент корреляции Пирсона между HCO_3^- и $\lg SO_4^{2-}$ составляет $-0,77$. Основным компонентом свободно выделяющихся газов Дагинских источников является CH_4 , значения $\delta^{13}C$ в котором указывают на его смешанное происхождение – в результате термогенного преобразования и анаэробного разложения органического вещества с участием сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий при повышенных температурах [18]. В этой связи наблюдаемое согласованное изменение концентраций HCO_3^- и SO_4^{2-} в термоминеральных водах может быть обусловлено процессом бактериального восстановления сульфатов. Кроме того, с процессом бактериальной сульфатредукции связывают образование аутигенного пирита в осадочных отложениях [33–35]. По данным [17] основным аутигенным минералом в брекчии из грязевых грифонов на Дагинском участке является фрамбоидальный пирит (до 90 % тяжелой подфракции), что также подтверждает возможность протекания здесь процессов бактериального восстановления сульфатов.

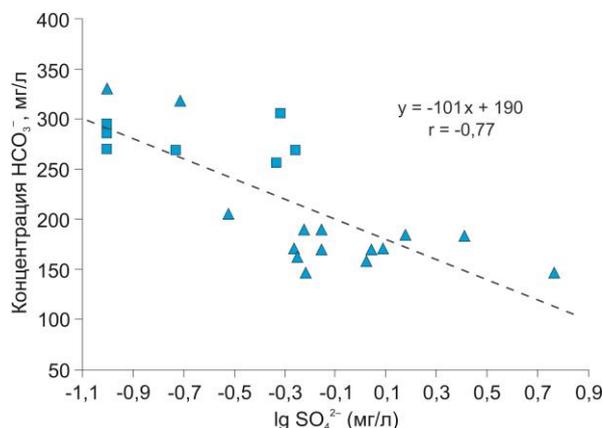


Рис. 6. Соотношение концентраций HCO_3^- и SO_4^{2-} в термоминеральных водах Дагинского месторождения. Условные обозначения – на рис. 3

Fig. 6. Ratio of HCO_3^- and SO_4^{2-} in thermomineral waters of the Daginsky field. Legend is in Fig. 3

Отношения Cl/B и Li/Cl часто используются для идентификации источников водного питания флюидных систем и интенсивности протекания процессов взаимодействия в системе «вода–порода» [36, 37]. Для термоминеральных вод Дагинского месторождения характерно обогащение бором и литием относительно морской воды (рис. 7).

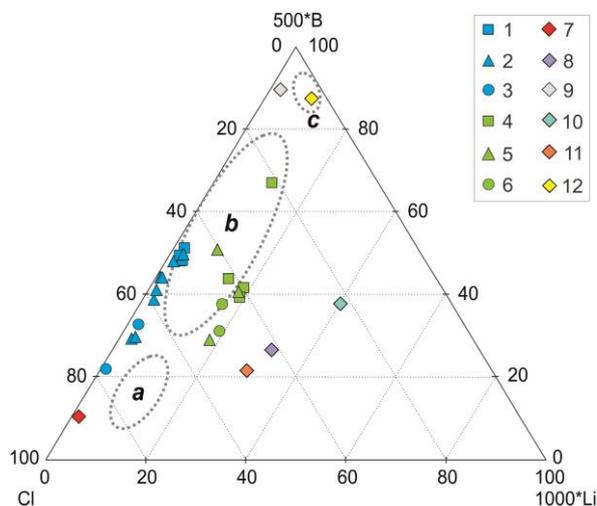


Рис. 7. Соотношения концентраций Cl , B и Li (в мг/л) в термоминеральных водах Дагинского месторождения (1 – Южный участок, 2 – Центральный участок, 3 – Северный участок), нанесенные на диаграмму из работы [40], где а) область, соответствующая поровым водам морских осадочных отложений; б) диагенетическим водам; в) дегидратационным водам. Для сравнения показаны концентрации указанных компонентов в водах Дагинского месторождения (4 – Южный участок, 5 – Центральный участок, 6 – Северный участок) по результатам исследований прошлых лет по данным [10]; в стандартной морской воде (7) по данным [23]; в усредненной речной воде (8) по данным [24]; в дождевых водах (9); в усредненной грунтовой воде (10) по данным [25]; в усредненной подземной воде зоны гипергенеза (11) по данным [25]; в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана (12)

Fig. 7. Ratios of Cl , B and Li (in mg/l) in thermomineral waters of the Daginsky field (1 – Southern site, 2 – Central site, 3 – Northern site), plotted on a diagram from [40], where a) the area corresponding to the pore waters of marine sediment deposits, b) the diagenetic waters, c) the dehydration waters. For comparison, the concentrations of these components in the waters of the Daginsky field (4 – Southern site, 5 – Central site, 6 – Northern site) are shown based on the results of previous years studies from [10]; in standard seawater (7) from [23]; in average river waters (8) from [24]; in rainwater (9); in average groundwater leaching (10) from [25]; in average groundwater of the hypergenesis zone (11) from [25]; in the waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (12)

В подземных водах седиментационных бассейнов основным источником поступления бора и лития выступают вмещающие осадочные породы, повышен-

ные содержания указанных микрокомпонентов в которых обусловлены их активной сорбцией глинистыми минералами по мере захоронения осадков [37–39]. В дальнейшем бор и литий могут переходить из минералов осадочных пород в водный раствор, что во многом зависит от температурных условий – обогащение вод этими микрокомпонентами происходит по мере повышения температуры. Таким образом, повышенные концентрации бора и лития в термоминеральных водах Дагинского месторождения относительно морской воды могут свидетельствовать о постседиментационных преобразованиях этих вод. На диаграмме Cl–B–Li видно, что между разными участками месторождения не прослеживается четкой дифференциации (рис. 7). Однако воды Северного участка в большей степени тяготеют к значениям соотношения указанных компонентов в морской воде и к области, соответствующей поровым водам морских осадочных отложений. Вероятно, это обусловлено подмешиванием к термоминеральным водам в зоне их разгрузки морских вод Ныйского залива. В то же время воды Центрального и Южного участков в большей степени стремятся к области, соответствующей диагенетическим водам. Интересно отметить также, что значения соотношений Cl/B в термоминеральных водах Дагинского месторождения значительно отличаются от аналогичных значений в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана, которые на данной диаграмме располагаются в области дегидратационных вод. Поэтому можно говорить о разной степени постседиментационных преобразований термоминеральных вод Дагинского месторождения и вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Это еще раз показывает, что Дагинская флюидная система по гидрогеохимическим параметрам не соответствует грязевому вулкану, несмотря на попытки некоторых авторов отождествлять эти объекты.

Важным является вопрос о локализации питающего резервуара Дагинского месторождения, глубину залегания которого можно приблизительно определить в соответствии с рассчитанными пластовыми температурами и значением геотермического градиента для исследуемой территории. Оценки пластовых температур были сделаны по гидрохимическим геотермометрам – Na-K, K-Mg, Na-Li, Mg-Li, SiO₂ [41–43]. Считается, что для гидротермальных систем наиболее подходящими являются K-Mg и Na-K геотермометры [41]. Значения температур формирования термоминеральных вод Дагинского месторождения, полученные по K-Mg и Na-K геотермометрам, имеют неплохую сходимость и преимущественно находятся в диапазонах 60–70 и от 70–100 °С соответственно (рис. 8). В сопоставимом диапазоне значений также были получены температуры по SiO₂ геотермометру, которые в основном составляют 70–85 °С. Тогда как по Na-Li и Mg-Li геотермометрам в большинстве случаев были получены некорректные значения пластовых температур – отрицательные или очень низкие положительные (преимущественно 5–10 °С), что в целом противоречит инструментально измеренным поверхностным температурам термоминеральных вод

в области их разгрузки – от 22 до 49 °С (табл. 1). Таким образом, в нашем случае целесообразно использовать Na-K, K-Mg и SiO₂ геотермометры. Согласно полученным температурам и геотермическому градиенту на территории северной части о. Сахалин, равному около 30 °С/км, глубина циркуляции термоминеральных вод Дагинского месторождения может составлять 2–3 км.

Отметим, что, применяя гидрохимические геотермометры для расчета пластовых температур к «истинным» Дагинским водам, мы получим значения, которые в среднем примерно на 10 °С превышают указанные выше температуры. Это вполне логично, так как примеси свежих морских и инфильтрационных метеорных вод должны несколько исказить расчетные значения пластовых температур. Поскольку эти искажения невелики, то они не имеют принципиального значения при оценке глубины залегания питающего резервуара Дагинского месторождения.

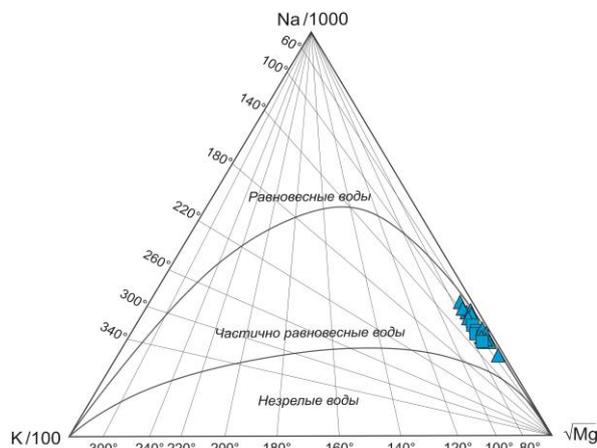


Рис. 8. Na-K-Mg треугольная диаграмма [41] с нанесением термоминеральных вод Дагинского месторождения. Условные обозначения – на рис. 3

Fig. 8. Na-K-Mg triangular diagram [41] for thermomineral waters of the Daginsky field. Legend is in Fig. 3

Заключение

По результатам проведенных исследований были получены современные гидрогеохимические данные для Дагинского месторождения, расположенного в восточной части Северо-Сахалинского артезианского бассейна. Установлено, что Дагинские термоминеральные воды по соотношению основных катионов и анионов относятся к Cl–Na типу, общая минерализация варьирует от 1,3 до 11,1 г/л, pH – от 6,8 до 8,2, измеренные поверхностные температуры – от 22 до 49 °С. Такой широкий диапазон значений физико-химических показателей термоминеральных вод обусловлен пространственной гидрогеохимической неоднородностью – хорошо выраженными различиями этих показателей на разных участках месторождения. В частности, воды источников Южного и Центрального участков имеют более низкую минерализацию (не превышает 2,6 г/л) по сравнению с водами источников Северного участка (достигает 11,1 г/л). Источники Северного участка также характеризуются более

высокими значениями отношений K/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl , SO_4/Cl , Cl/B , а источники Южного и Центрального участков – более высокими значениями отношений Na/Cl , HCO_3/Cl , Si/Cl . Кроме того, поверхностные температуры разгружаемых вод на Северном участке в основном на 10–15 °С ниже, чем на Южном и Центральном участках.

Впервые предложена гидрогеохимическая модель, которая позволяет объяснить сложный процесс формирования химического состава термоминеральных вод, обуславливающий, в том числе, наблюдаемую пространственную гидрогеохимическую неоднородность на Дагинском месторождении. Согласно этой модели, формирование термоминеральных вод происходит в результате смешения трех «конечных членов». В качестве двух «конечных членов» (второй и третий по нашей нумерации) предложенной модели взяты усредненная инфильтрационная вода метеорного происхождения и стандартная морская вода. Первый «конечный член», соответствующий, по нашему мнению, так называемым «истинным» Дагинским водам, был обоснован и установлен в результате теоретических модельных построений.

На практике второй «конечный член» модели соответствует атмосферным осадкам, которые собираются на склонах Джимдан-Дагинского поднятия и мигрируют далее в границах водоносных горизонтов от области питания к области разгрузки артезианского бассейна. Третий «конечный член» модели соответствует морским водам Ныйского залива. Первый «конечный член» представляет собой зрелые солоноватые подземные воды, локализующиеся в нижней

части Северо-Сахалинского артезианского бассейна, т. е. в условиях замедленного водообмена при достаточно высоких температурах и давлениях. Эти воды находятся в термодинамическом равновесии с вмещающими породами и были образованы в свое время при смешении древних морских вод, сингенетичных осадочной толще, с древними инфильтрационными водами метеорного происхождения.

Наблюдаемый химический состав термоминеральных вод Дагинского месторождения формируется смешением трех «конечных членов» в разных пропорциях. Смешение зрелых подземных вод артезианского бассейна с поверхностными водами метеорного происхождения происходит преимущественно при их инфильтрации в нижележащие горизонты. Подмешивание морских вод происходит в зоне разгрузки термоминеральных вод, т. е. на земной поверхности. По нашим оценкам доля пресных инфильтрационных вод метеорного генезиса в термоминеральных источниках может составлять от 15 до 80 %, а доля морских вод в них не превышает 30 %. Показано, что существенное влияние на химический состав исследуемых вод оказывают также процессы в системе «вода–порода–газ–органическое вещество»: сульфатредукция, катионный обмен и сорбция–десорбция.

По различным гидрохимическим геотермометрам сделаны оценки глубины залегания питающего резервуара Дагинского месторождения. Расчетные пластовые температуры составляют преимущественно от 60 до 100 °С, что с учетом регионального геотермического градиента соответствует глубине 2–3 км.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагин И.В., Челноков Г.А., Харитонов Н.А. Новые изотопно-геохимические данные по термальным водам Тальского месторождения (Магаданская область) // Тихоокеанская геология. – 2021. – Т. 40. – № 6. – С. 111–119. URL: <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-6-111-119> (дата обращения 01.10.2022).
2. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А. Новые изотопно-геохимические данные по Таватумским термальным водам (Магаданская область) // Тихоокеанская геология. – 2021. – Т. 40. – № 5. – С. 104–114. URL: <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-5-104-114> (дата обращения 01.10.2022).
3. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Минеральные воды Дальнего Востока и их микроэлементный состав // Вестник ДВО РАН. – 2005. – № 3. – С. 66–75. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30793885> (дата обращения 01.10.2022).
4. Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) / С.Л. Шварцев, Н.А. Харитонов, О.Е. Лепокурова, Г.А. Челноков // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 1. С. 48–59. URL: <https://doi.org/10.15372/GiG20170104> (дата обращения 01.10.2022).
5. Rare-earth elements and isotopic geochemistry of thermal waters of the Okhotsk sea shore, Far East of Russia / I.V. Bragin, G.A. Chelnokov, N.A. Kharitonova, A.A. Veldemar, A.A. Pavlov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 467. – 012092. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012092> (дата обращения 01.10.2022).
6. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk Sea Coast, Far East of Asia) / I.V. Bragin, E.V. Zippa, G.A. Chelnokov, N.A. Kharitonova // Water. – 2021. – V. 13. – № 9. – P. 1140. URL: <https://doi.org/10.3390/w13091140> (дата обращения 01.10.2022).
7. Upwelling of deep-seated fluid in the Sikhote-Alin region, Far East of the Eurasian Plate / H. Nakamura, H. Iwamori, N. Morikawa, N. Kharitonova, G. Chelnokov, I. Bragin, Q. Chang // Aquatic Geochemistry. – 2021. – V. 27. – P. 269–282. URL: <https://doi.org/10.1007/s10498-021-09398-y> (дата обращения 01.10.2022).
8. Major and trace element geochemistry of CO₂-rich groundwater in the volcanic aquifer system of the Eastern Sikhote – Alin (Russia) / N.A. Kharitonova, G.A. Chelnokov, I.V. Bragin, O.V. Chudaev, P. Shand, V.V. Funikova // Environmental Earth Sciences. – 2020. – V. 79. – P. 55. URL: <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8697-y> (дата обращения 01.10.2022).
9. ООПТ России: Решение исполнительного комитета Сахалинского областного Совета народных депутатов от 23.12.1987 № 385 «О признании достопримечательных объектов области государственными памятниками природы». URL: <http://oort.aari.ru/doc/1027?page=11&order=title&sort=asc> (дата обращения 03.10.2022).
10. Жарков Р.В. Современные физико-химические особенности термоминеральных вод Дагинского месторождения (о. Сахалин) // Мониторинг. Наука и технологии. – 2018. – № 4 (37). – С. 35–40. URL: <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004> (дата обращения 03.10.2022).
11. Жарков Р.В. Мониторинг температуры Дагинских термальных источников в 2019–2021 годах (остров Сахалин) // Мониторинг. Наука и технологии. – 2021. – № 4 (50). – С. 36–40. URL: <https://doi.org/10.25714/MNT.2021.50.005> (дата обращения 03.10.2022).
12. Павлова В.Ю., Жарков Р.В. Результаты георадарных исследований на территории Дагинской гидротермальной системы (остров Сахалин) // Геосистемы переходных зон. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 323–331. URL: <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.323-331> (дата обращения 03.10.2022).
13. Завадский И.Г. Разведочные работы на Дагинском месторождении термальных вод в Ногликском районе: отчет за 1990–1991 гг. – Южно-Сахалинск, Сахалингеология (Фонды ФБУ ТФГИ по Сахалинской области, инв. № 7078), 1991. – 218 с.

14. Цитенко Н.Д. Воды Дагинских горячих ключей на о. Сахалине (к вопросу о формировании химического состава хлоркальциевых вод) // Труды ВНИГРИ. – 1961. – Вып. 181. – С. 203–212.
15. Геология СССР. Т. 32. Остров Сахалин. Геологическое описание. – М.: Недра, 1970. – 432 с.
16. Гидрогеология СССР. Т. 34. Остров Сахалин. – М.: Недра, 1972. – 344 с.
17. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин / А.В. Сорочинская, Р.Б. Шакиров, А.И. Обжиров, Н.В. Зарубина, А.А. Карабцов // Вестник ДВО РАН. – 2008. – № 4. – С. 58–65.
18. Газогеохимические исследования Дагинских газогидротермальных источников на Восточном побережье о. Сахалин / Н.И. Соколова, Ю.А. Телегин, А.И. Веникова, А.И. Обжиров // Тихоокеанская геология. – 2022. – Т. 41. – № 5. – С. 82–89. URL: <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-5-82-89> (дата обращения 03.10.2022).
19. Мельников О.А., Сергеев К.Ф., Рыбин А.В., Жарков Р.В. О новом активном извержении одного из «грязевых» (газово-долитокластитовых) вулканов на Сахалине и природе грязевого вулканизма // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 536–541.
20. Цитенко Н.Д. Грязевые вулканы в Дагинском районе о. Сахалина // Труды ВНИГРИ. – 1961. – Вып. 181. – С. 171–175.
21. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геосистемы переходных зон. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350. URL: <https://doi.org/10.30730/gtr.2020.4.3.321-335.336-350> (дата обращения 03.10.2022).
22. Influence of seawater intrusion on the hot springs in a coastal area: The case of the Anak-Sinchon Uplift, Korean Peninsula // R. Myongchol, G. Huaming, K. Pyol, R. Kilsang, R. Gunhyang // Journal of Hydrology. – 2022. – V. 607, – 127509. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127509> (дата обращения 03.10.2022).
23. Chester R. Trace elements in the oceans // Marine Geochemistry. – Dordrecht: Springer, 1990. – P. 346–421. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7_11 (дата обращения 03.10.2022).
24. Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1993. – 384 с.
25. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
26. Чудаев В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего востока // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35. – № 1. – С. 60–71.
27. Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones / C.F. You, A.J. Spivack, J.M. Gieskes, R. Rosenbauer, J.L. Bischoff // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 12. – P. 2435–2442. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00137-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00137-9) (дата обращения 03.10.2022).
28. Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. – М.: Недра, 1974. – 264 с.
29. Смирнов С.И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. – М.: Недра, 1971. – 216 с.
30. Жарков Р.В. Дагинское месторождение термоминеральных вод на севере о. Сахалин // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2008. – С. 285–290.
31. Самарина В.С. Гидрогеохимия. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1977. – 360 с.
32. Whiticar M.J. The Biogeochemical Methane Cycle // Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate. – Cham: Springer, 2022. – P. 1–78. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-54529-5_5-1 (дата обращения 03.10.2022).
33. Jorgensen B.B., Isaksen M.F., Jannasch W.J. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments // Science. – 1992. – V. 285. – P. 1756–1757. URL: <https://doi.org/10.1126/science.258.5089.1756> (дата обращения 03.10.2022).
34. Kasten S., Jorgensen B.B. Sulfate Reduction in Marine Sediments. In: Marine Geochemistry. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2000. – P. 263–281. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-04242-7_8 (дата обращения 03.10.2022).
35. Evidence for methane seepage in South Atlantic from the occurrence of authigenic gypsum and framboidal pyrite in deep-sea sediments / R.C. Dantas, M.B. Hassan, F.W. Cruz, L. Jovane // Marine and Petroleum Geology. – 2022. – V. 142. – 105727. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105727> (дата обращения 03.10.2022).
36. Reyes A.G., Trompeter W.J. Hydrothermal water-rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // Chemical Geology. – 2012. – V. 314–317. – P. 96–112. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.002> (дата обращения 03.10.2022).
37. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite / L.B. Williams, R.L. Hervig, J.R. Holloway, I. Hutcheon // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – № 11. – P. 1769–1782. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9) (дата обращения 03.10.2022).
38. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA / L.B. Williams, R.L. Hervig, M.E. Wieser, I. Hutcheon // Chemical Geology. – 2001. – V. 174. – № 4. – P. 445–461. URL: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8) (дата обращения 03.10.2022).
39. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: clay mineralogy and boron isotope data from Gulf of Cadiz Mud Volcano Sediments / R. Martos-Villa, M.P. Mata, L.B. Williams, F. Nieto, X.A. Rey, C.I. Sainz-Diaz // Minerals. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1–25. URL: <https://doi.org/10.3390/min10080651> (дата обращения 03.10.2022).
40. Geochemical features and genetic process of hot-spring waters discharged from deep hot-spring wells in the Miyazaki Plain, Kyushu Island, Japan: diagenetic dehydrated fluid as a source fluid of hot-spring water / S. Ohsawa, K. Amita, M. Yamada, T. Mishima, K. Kazahaya // Journal Hot Spring Science. – 2010. – V. 59. – P. 295–319.
41. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – № 12. P. 2749–2765. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3) (дата обращения 03.10.2022).
42. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins // Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories. – New York: Springer, 1989. – P. 99–117. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0_6 (дата обращения 03.10.2022).
43. Fournier R.O., Potter R.W. II. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer // Geothermal Resources Council Bulletin. – 1982. – V. 11. – P. 3–12.

Поступила: 05.10.2022 г.

Прошла рецензирование: 06.11.2022 г.

Информация об авторах

Ершов В.В., кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

Никитенко О.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

Жарков Р.В., кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории вулканологии и вулканопасности Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

UDC 551.234 + 550.4 (571.64)

THERMOMINERAL WATERS OF THE DAGINSKY FIELD (SAKHALIN ISLAND): PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND FORMATION CONDITIONS

Valery V. Ershov¹,
valery_ershov@mail.ru

Olga A. Nikitenko¹,
nikitenko.olga@list.ru

Rafael V. Zharkov¹,
rafael_zharkov@mail.ru

¹ Institute of Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science,
1B, Nauki street, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia.

The relevance of the research is determined by the current active exploitation of hydrothermal systems as an alternative energy source using renewable energy resources, for the extraction of rare metals, the development of ecological, health-improving and extreme tourism. Identification of the types of hydrothermal fields, geological conditions and patterns of their formation and modern activity are necessary for a correct assessment of their practical use. Daginsky thermomineral field, the hydrogeochemical features of which not yet well understood, is known in the north of Sakhalin Island.

The aim of the work is to obtain new data on the physical-chemical parameters of thermomineral waters of the Daginsky field and to conduct a comparative analysis of the hydrogeochemical characteristics of its different sites (North, Central, South), and also to propose a model explaining the origin and patterns of formation of the chemical composition of the research waters.

Objects: thermomineral waters of the Daginsky field (Sakhalin Island).

Methods. Chemical analytical researches of the thermomineral waters were carried out at the Center for the Collective Use of the Institute of Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences. The electrical conductivity of the research waters was determined by conductometric method, pH was determined by the potentiometric method. The surface temperatures of the waters in the thermomineral springs were measured using a digital thermometer. The concentrations of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻ were determined by the method of ion chromatography; concentrations of HCO₃⁻ and CO₃²⁻ were determined by the titrimetric method; content of the boron and silicon were determined by the spectrophotometric method. The content of organic and inorganic carbon, as well as total nitrogen was determined by high-temperature catalytic oxidation. Reservoir temperatures of thermomineral waters were calculated using hydrochemical geothermometers – K-Mg, Na-K, Mg-Li, Na-Li, SiO₂.

Results. The article presents the results of modern hydrogeochemical researches of the Daginsky field, conducted from 2014 to 2019. It has been established that spatial hydrogeochemical heterogeneity is observed on the territory of the field. This heterogeneity is expressed in the differences in the physical-chemical characteristics of thermomineral waters (the surface temperatures, the value of total dissolved solids, and the concentration of main components of the water-salt composition) in its different sites (Northern, Central and Southern). The waters in the three sites have the same Cl-Na composition, but in the Southern and Central sites they have higher concentrations of Na⁺, HCO₃⁻, Si, and in the Northern – K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, B. The waters of the springs of the Northern site are also characterized by higher salinity (2–8 times) and lower values of surface temperatures (mainly by 10–15 °C) compared to the waters of the springs of the Southern and Central sites. Based on the obtained hydrogeochemical data, a model for the formation of thermomineral waters of the Daginsky field is proposed, which includes three «end members». According to this model, the formation of the research waters occurs as a result of mixing of mature brackish groundwaters of the North Sakhalin artesian basin, which are presumably developed in the lower part of the Nutovskaya suite, with modern fresh meteoric waters during their infiltration in the feeding area of the artesian basin, as well as salty sea-waters of the Nyisky Bay in the area of discharge of thermomineral waters. The share of fresh infiltration waters of meteoric genesis in thermomineral waters can range from 15 to 80 %, the share of seawaters can be up to 30 %. The processes in the «water–rock–gas–organic matter» system have a significant impact on the chemical composition of the research waters: sulfate reduction, cation exchange and sorption-desorption. Reservoir temperatures for the Daginsky field are predominantly 60–100 °C, which corresponds to a depth of about 2–3 km.

Key words:

thermomineral waters, chemical composition, cation exchange, sulfate reduction, sorption–desorption, hydrogeochemical model, hydrochemical geothermometers, Sakhalin Island.

REFERENCES

1. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. New isotope-geochemical data on the thermal waters of the Talskoe deposit (Magadan oblast). *Russian Journal of Pacific Geology*, 2021, vol. 15, pp. 602–609. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1819714021060026> (accessed 1 October 2022).
2. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. New isotope-geochemical data on the Tavatum thermal waters (Magadan oblast) *Russian Journal of Pacific Geology*, 2021, vol. 15, pp. 484–494. Available at: <https://doi.org/10.1134/S181971402105002X> (accessed 1 October 2022).
3. Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Mineral waters of the Far East and their microelement composition. *Bulletin FEB RAS*, 2017, vol. 3, pp. 66–75. In Rus. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30793885> (accessed 1 October 2022).
4. Shvartsev S.L., Kharitonova N.A., Lepokurova O.E., G.A. Chelnokov Genesis and evolution of high-pCO₂ groundwaters of the Mukhen spa (Russian Far East). *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 1, pp. 37–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.002> (accessed 1 October 2022).
5. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A., Veldemar A.A., Pavlov A.A. Rare-earth elements and isotopic geochemistry of

- thermal waters of the Okhotsk sea shore, Far East of Russia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 467, 012092. Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012092> (accessed 1 October 2022).
6. Bragin I.V., Zippa E.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk Sea Coast, Far East of Asia). *Water*, 2021, vol. 13, no. 9, 1140. Available at: <https://doi.org/10.3390/w13091140> (accessed 1 October 2022).
 7. Nakamura H., Iwamori H., Morikawa N., Kharitonova N., Chelnokov G., Bragin I., Chang Q. Upwelling of deep-seated fluid in the Sikhote-Alin region, Far East of the Eurasian Plate. *Aquatic Geochemistry*, 2021, vol. 27, pp. 269–282. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10498-021-09398-y> (accessed 1 October 2022).
 8. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Chudaev O.V., Shand P., Funikova V.V. Major and trace element geochemistry of CO₂-rich groundwater in the volcanic aquifer system of the Eastern Sikhote-Alin (Russia). *Environmental Earth Sciences*, 2020, vol. 79, 55. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8697-y> (accessed 1 October 2022).
 9. *Osobo okhranyaemye prirodnye territorii Rossii: reshenie ispolnitelnogo komiteta Sakhalinskogo oblastnogo Soveta narodnykh deputatov ot 23.12.1987 № 385 «O priznanii dostoprimechatelykh obektov oblasti gosudarstvennymi pamyatnikami prirody»* [Specially protected natural areas of Russia: Decision of the Executive Committee of the Sakhalin Regional Council of People's Deputies dated December 23, 1987 No. 385 «On the recognition of the sights of the region as state nature monuments»]. Available at: <http://oopt.aari.ru/doc/1027?page=11&order=title&sort=asc> (accessed 3 October 2022).
 10. Zharkov R.F. Modern physicochemical features of the thermal mineral water of the Daginsky deposit (Sakhalin Island). *Monitoring. Science and Technologies*, 2018, vol. 4, no. 37, pp. 35–40. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004> (accessed 3 October 2022).
 11. Zharkov R.F. Temperature monitoring of Daginsky thermal springs in 2019–2021 (Sakhalin island). *Monitoring. Science and Technologies*, 2021, vol. 4 (50), pp. 36–40. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.25714/MNT.2021.50.005> (accessed 3 October 2022).
 12. Pavlova V.Yu., Zharkov R.V. GPR surveys of the discharge zone of the Daginsky hydrothermal system (Sakhalin Island). *Geosystems of Transition Zones*, 2018, vol. 2, no. 4, pp. 323–331. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.323-331> (accessed 3 October 2022).
 13. Zavadskiy I.G. *Razvedochnye raboty na Daginskom mestorozhdenii termalnykh vod v Noglikskom rayone: otchet za 1990–1991 gg.* [Exploration work at the Daginsky field of thermal waters in the Nogliki District: a report for 1990–1991]. Yuzhno-Sakhalinsk, Sakhalingeology (Fondy FBU TFGI for the Sakhalin Region, inv. № 7078), 1991. 218 p.
 14. Tsitenko N.D. Vody Daginskikh goryachikh klyuchey na o. Sakhaline (k voprosu o formirovani khimicheskogo sostava khlorkaltsievyykh vod) [Waters of the Daginsky hot springs on the Island of Sakhalin (on the problem of formation of chemical composition of calcium chloride waters)]. *Trudy VNIGRI*, 1961, vol. 181, pp. 203–212.
 15. *Geologiya SSSR. T. 32. Ostrov Sakhalin. Geologicheskoe opisanie* [Geology of the USSR. Vol. 32. Sakhalin Island. Geological description]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 432 p.
 16. *Gidrogeologiya SSSR. T. 34. Ostrov Sakhalin* [Hydrogeology of the USSR. Vol. 34. Sakhalin Island]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 344 p.
 17. Sorochinskaya A.V., Shakirov R.B., Obzhairov A.I., Zarubina N.V., Karabtsov A.A. Gasgeochemical and mineralogical features of mud volcanoes on Sakhalin Island. *Bulletin FEB RAS*, 2008, vol. 4, pp. 58–65. In Rus.
 18. Sokolova N.L., Telegin Yu.A., Venikova A.L., Obzhairov A.I. Gas geochemical studies of the Dagi gas-hydrothermal system on the Sakhalin east coast. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2022, vol. 41, no. 5, pp. 82–89. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-5-82-89> (accessed 3 October 2022).
 19. Melnikov O.A., Sergeev K.F., Rybin A.V., Zharkov R.V. Nature of mud volcanism: Evidence from the latest active eruption of a mud (gas-water-lithoclastite) Volcano in Sakhalin. *Doklady Earth Sciences*, 2005, vol. 400, no. 1, pp. 168–172.
 20. Tsitenko N.D. Gryazeveye vulkany v Daginskom rayone o. Sakhalina [Mud volcanoes in the Daginsky area of Sakhalin Island]. *Trudy VNIGRI*, 1961, vol. 181, pp. 171–175.
 21. Nikitenko O.A., Ershov V.V. Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island. *Geosystems of Transition Zones*, 2020, vol. 4, no. 3, pp. 321–350. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.30730/grtz.2020.4.3.321-335.336-350> (accessed 3 October 2022).
 22. Myongchol R., Huaming G., Pyol K., Kilsang R., Gunhyang R. Influence of seawater intrusion on the hot springs in a coastal area: the case of the Anak-Sinchon Uplift, Korean Peninsula. *Journal of Hydrology*, 2022, vol. 607, 127509. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127509> (accessed 3 October 2022).
 23. Chester R. Trace elements in the oceans. *Marine Geochemistry*. Dordrecht, Springer, 1990, pp. 346–421. Available at: https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7_11 (accessed 3 October 2022).
 24. Kiryukhin V.A., Korotkov A.I., Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya* [Hydrogeochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1993. 384 p.
 25. Voytkovich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., Prokhorov V.G. *Spravochnik po geokhimi* [Handbook of Geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 480 p.
 26. Chudaeva V.A., Yurchenko S.G., Chudaev O.V. Chemical composition of precipitation in the southern part of the Russian Far East. *Water Resources*, 2008, vol. 35, no. 1, pp. 58–70. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0097807808010077> (accessed 1 October 2022).
 27. You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Rosenbauer R., Bischoff J.L. Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 12, pp. 2435–2442. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00137-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00137-9) (accessed 3 October 2022).
 28. Smirnov S.I. *Vvedenie v izuchenie geokhicheskoy istorii podzemnykh vod sedimentacionnykh basseynov* [Introduction to the study of the geochemical history of groundwater in sedimentary basins]. Moscow, Nedra Publ., 1974. 264 p.
 29. Smirnov S.I. *Proishozhdenie solenosti podzemnykh vod sedimentacionnykh basseynov* [Origin of groundwater salinity in sedimentation basins] Moscow, Nedra Publ., 1971. 216 p.
 30. Zharkov R.V. Daginskoe mestorozhdenie termomineralnykh vod na severe o. Sakhalin [Daginsky deposit of thermomineral waters in the north of Sakhalin Island]. *Prirodnye katastrofy: izuchenie, monitoring, prognoz* [Natural hazards: study, monitoring, forecast]. Yuzhno-Sakhalinsk, IMG FEB RAS Publ., 2008. pp. 285–290.
 31. Samarina V.S. *Gidrogeokhimiya* [Hydrogeochemistry]. Leningrad, Leningrad University Publ. house, 1977. 360 p.
 32. Whiticar M.J. The Biogeochemical Methane Cycle. *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham, Springer, 2022. pp. 1–78. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-319-54529-5_5-1 (accessed 3 October 2022).
 33. Jorgensen B.B., Isaksen M.F., Jannasch W.J. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 1992, vol. 285, pp. 1756–1757. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.258.5089.1756> (accessed 3 October 2022).
 34. Kasten S., Jorgensen B.B. Sulfate reduction in marine sediments. *Marine Geochemistry*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2000. pp. 263–281. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-662-04242-7_8 (accessed 3 October 2022).
 35. Dantas R.C., Hassan M.B., Cruz F.W., Jovane L. Evidence for methane seepage in South Atlantic from the occurrence of authigenic gypsum and framboidal pyrite in deep-sea sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 142, 105727. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105727> (accessed 3 October 2022).
 36. Reyes A.G., Trompeter W.J. Hydrothermal water-rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Chemical Geology*, 2012, vol. 314–317, pp. 96–112. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.002> (accessed 3 October 2022).
 37. Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, no. 11, pp. 1769–1782. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9) (accessed 3 October 2022).
38. Williams L.B., Hervig R.L., Wieser M.E., Hutcheon I. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 2001, vol. 174, no. 4, pp. 445–461. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8) (accessed 3 October 2022).
39. Martos-Villa R., Mata M.P., Williams L.B., Nieto F., Rey X.A., Sainz-Diaz C.I. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: clay mineralogy and boron isotope data from Gulf of Cadiz Mud Volcano Sediments. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 8, pp. 1–25. Available at: <https://doi.org/10.3390/min10080651> (accessed 3 October 2022).
40. Ohsawa S., Amita K., Yamada M., Mishima T., Kazahaya K. Geochemical features and genetic process of hot-spring waters discharged from deep hot-spring wells in the Miyazaki Plain, Kyushu Island, Japan: diagenetic dehydrated fluid as a source fluid of hot-spring water. *Journal Hot Spring Science*, 2010, vol. 59, pp. 295–319.
41. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, no. 12, pp. 2749–2765. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3) (accessed 3 October 2022).
42. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. New York, Springer, 1989. pp. 99–117. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0_6 (accessed 3 October 2022).
43. Fournier R.O., Potter II R.W. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Resources Council Bulletin*, 1982, vol. 11, pp. 3–12.

Received: 5 October 2022.
Reviewed: 6 November 2022.

Information about the authors

Valery V. Ershov, Cand. Sc., leading researcher, Institute Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science.

Olga A. Nikitenko, Cand. Sc., researcher, Institute Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science.

Rafael V. Zharkov, Cand. Sc., leading researcher, Institute Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science.