

УДК 556.314

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ ДЛЯ ПЛАСТОВЫХ ВОД ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Трифонов Николай Сергеевич¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. При построении различных гидрогеохимических моделей бассейнов необходимы точные данные по температуре пластовых вод. В случае термальных вод, где замеры температур на глубине затруднены, давно используются расчетные или эмпирические выражения – геотермометры. Для пластовых вод осадочных бассейнов они редко используются, поскольку здесь температуры ниже, соленость вод и давление больше. Однако и здесь необходимо проверять данные глубинных термометров, точность которых сильно варьирует, и, в случае отсутствия данных по температуре или невозможности ее померять, достоверно их рассчитывать. Для этого необходимо подобрать наиболее подходящие в данных условиях геотермометры.

Цель: оценить применимость геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области при помощи решения следующих задач: анализа широкого набора применяемых геотермометров, расчёта по имеющейся базе данных химического состава вод нескольких разновидностей, сопоставления этих расчетов между собой и между реально измеренными данными глубинных термометров, выделение и обоснование наиболее подходящих для конкретных условий.

Объекты: пластовые воды Томской области, отобранные в процессе разработки нефтяных месторождений, в основном воды меловых и юрских отложений, глубиной от близ поверхностных условий до 4,5 км.

Методы. При обработке базы данных по химическому составу пластовых вод использовались базовые статистические методы, в результате были отбракованы пробы с аномально высокими и аномально низкими концентрациями компонентов, а также не соответствующие закону электронейтральности. Формулы расчетов геотермометров взяты из многочисленных литературных источников. Результаты расчетов сравнивались с имеющимися данными по реально измеренным температурам, между собой, с глубинами циркуляции вод и геотермическим градиентом региона.

Результаты. Детально по многочисленным литературным источникам изучены разновидности геотермометров и условия их применения. Подобраны наиболее подходящие в данных условиях. В результате впервые рассчитаны 9 различных химических геотермометров по имеющейся базе данных химического состава пластовых вод Томской области. Показано, что классические геотермометры (Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg) в данных водах не работают, плохо коррелируют с реально полученными данными глубинных термометров. Рекомендованы Mg-Li и Na-Li геотермометры, а также Na-K-Ca геотермометр с коррективкой по Mg. Благодаря этим геотермометрам заполнены пробелы в базе данных по 650 отсутствующим температурам. Делается вывод о необходимости в дальнейшем дорабатывать геотермометры для пластовых вод нефтяных месторождений с учетом более современных и точных данных. В качестве практического результата данной работы указывается возможность использования полученных температур при расчетах равновесий в системе «вода–порода» и других расчетах.

Ключевые слова:

Химические геотермометры, температура пластовых вод, нефтяные воды, Томская область, система «вода–порода».

Введение

Температура пластовых вод является важным индикатором при изучении формирования залежей нефти и газа [1–8]. В гидрогеологических работах особая точность значений температуры необходима при исследовании физико-химического взаимодействия в системе «пластовая вода – порода», и в целом при построении различных цифровых гидрогеохимических моделей бассейнов. В Западной Сибири, как и во многих других регионах, основными источниками данных о температурах в осадочных бассейнах являются нефтяные и газовые скважины, где используются глубинные термометры. К сожалению, точность температур, полученных ими, сильно варьируется [9, 10]. Кроме того, большинство температур получают из скважины во время бурения, когда распределение температуры в скважине находится под максимальным тепловым возмущением. Наиболее

надежными являются температуры, полученные в результате статических исследований, обычно проводимых в эксплуатационных скважинах [11], но не всегда имеются такие данные.

Для повышения надежности данных о температуре, или в случае отсутствия таковых, рекомендуется использовать геотермометры – эмпирические или расчетные выражения, связывающие пластовые температуры и соотношение концентраций некоторых компонентов химического состава вод, чувствительных к температурным условиям. Любой компонент, концентрация которого контролируется с помощью реакции, зависящей от температуры, теоретически может быть использован в качестве геотермометра. Большинство геотермометров основаны на конкретных реакциях химического равновесия в системе «вода–минерал».

Данная работа представляет итоги начального этапа по изучению применимости геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области, изученных в процессе разработки нефтяных месторождений. Для этого перед авторами стояли следующие задачи: проанализировать широкий набор применяемых геотермометров, рассчитать по имеющейся базе данных химического состава пластовых вод Томской области несколько разновидностей, сопоставить эти расчеты между собой и между реально измеренными данными при помощи глубинных термометров, выделить и обосновать наиболее подходящие для конкретных условий. Задачи эти осложняются отсутствием современных данных по составу вод, не всегда имеющимися данными по ионному составу, не

говоря уже о микрокомпонентах, данных по температуре и некоторых других показателях.

Разновидности геохимических геотермометров

В табл. 1 собран и систематизирован литературный материал по различным видам геотермометров с кратким описанием особенностей каждого. Перечень этот далеко не полный, возможно не всегда корректный. Необходимо отметить, что разные авторы изменяют расчеты с учетом региональных условий, иногда, к сожалению, с ошибками переписывают формулы предыдущих авторов. Поэтому нередко один и тот же геотермометр в разных статьях рассчитывается по-разному, и легко запутаться в этой информации. Необходимо очень тщательно подходить к расчетам, перепроверять и отбраковывать лишнее.

Таблица 1. Обзор геохимических геотермометров
Table 1. Overview of geochemical geothermometers

Геотермометр Geothermometr	Ссылка Reference	Формула Equation	Примечания Note
Химические геотермометры/Chemical geothermometers			
Si геотермометр Si geothermometr	[12]	в рекомендуемом интервале 100–275 °C: in the recommended range of 100–275 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1535}{0,989 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	Основан на изменении растворимости различных видов кремнезема (кварц, кристобалит, халцедон, аморфный кремнезём) в зависимости от температуры. Недостаток: вероятно искажение в случае смешения с вышележающими более холодными водами. Based on the change in the solubility of various types of silica (quartz, cristobalite, chalcedony, amorphous silica) depending on temperature. Disadvantage: likely to be distorted if mixed with overlying colder waters.
	[13]	при адиабатическом охлаждении раствора, в рекомендуемом интервале 0–250 °C: adiabatic (maximum steam loss), in the recommended range of 0–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1522}{5,75 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
		при кондуктивном охлаждении раствора, в рекомендуемом интервале 70–250 °C: conductive (no steam loss), in the recommended range of 70–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1309}{5,19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
		если рассчитанная $T < 100$ °C, лучше проверить аморфный кремнезём: amorphous silica, $T < 100$ °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{731}{4,52 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
	[14]	если рассчитанная T в интервале 120–180 °C, лучше проверить халцедоновый геотермометр: chalcedony geothermometer, T in the interval of 120–180 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1122}{4,91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
[15]	полиномиальное уравнение в интервале температур 0–374 °C: polynomial equation in the temperature range of 0–374 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1175,7 (\pm 31,7)}{4,88(\pm 0,08) - \log(\text{SiO}_2)} - 273$		
Si геотермометр, модифицированный для нефтяных вод Si geothermometer modified for oil waters	[11]	в интервале температур 70–250 °C: in the temperature range of 70–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1309}{0,41 - \log(K \cdot pf)} - 273$	Модифицирован с учетом повышенной растворимости кремнезема в условиях высоких давлений. K – константа реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ Pf – поправочный фактор на давление. Формулы расчета громоздки, приведены в [11]. Modified to take into account the increased solubility of silica under high pressure conditions. K is the reaction constant $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ Pf is the correction factor for pressure. The cumbersome calculation formulas are given in [11].
		в интервале температур 30–70 °C (халцедоновый): in the temperature range 30–70 °C (chalcedony): $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1032}{-0,09 - \log(K \cdot pf)} - 273$	

Na-K геотермометр Na-K geothermometer	[12]	в рекомендуемом интервале 100–275 °С: in the recommended range of 100–275 °С: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{856}{8,857 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273$	Все катионные геотермометры основаны на реакциях ионного обмена, в данном случае ионов K ⁺ и Na ⁺ . Подходят для более высоких температур, чем кремниевые >100 °С, и даже >200 °С. Преимущество: меньше влияют на разбавление или потери пара. Недостатки катионных геотермометров: обычно противоречивы из-за ошибок в калибровках, коэффициентах и химических анализах. All cationic geothermometers are based on ion exchange reactions, in this case K ⁺ and Na ⁺ ions. Suitable for higher temperatures than silicon >100 °С and even >200 °С. Benefit: less effect of dilution or steam loss. Disadvantages of cationic geothermometers: usually controversial due to errors in calibrations, coefficients, and chemical analyses.
	[16]	в рекомендуемом интервале 0–250 °С: in the recommended range of 0–250 °С: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1217(\pm 93,9)}{1,483 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273$	
	[17]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1390}{1,75 + \log([\text{Na}]/[\text{K}])} - 273$	
	[18]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{876,3 (\pm 26,26)}{\log(\text{Na}/\text{K}) + 0,8775 (\pm 0,0508)} - 273$	
Na-K-Ca геотермометр Na-K-Ca geothermometer	[19]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1647}{\lg(\text{Na}/\text{K}) + \beta \lg(\text{Ca}^{0,5}/\text{Na}) + 2,24}$ β=4/3 для (for) T<100 °С и (and) Ca ^{0,5} /Na>1 β=1/3 для (for) T>100 °С и (and) Ca ^{0,5} /Na<1	В водах с повышенным содержанием Ca ²⁺ , который дает anomalously высокую расчетную температуру для Na-K геотермометра. In waters with a high content of Ca ²⁺ , which gives an anomalously high calculated temperature for the Na-K geothermometer.
	[11]	для термальных вод/for thermal waters: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{699}{\lg(\text{Na}/\text{K}) + \beta \lg(\text{Ca}^{0,5}/\text{Na}) + 2,06} + 0,489 - 273$	
Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg Mg correction for the Na-K-Ca geothermometer	[20]	см. текст/see text	Применяется обычно для соленых вод с температурой <180 °С. It is usually used for saline waters with temperature of <180 °С.
K-Mg геотермометр K-Mg geothermometer	[17]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{4410}{14 - \log(\text{K}^2/\text{Mg})} - 273$	Используется для терм с низкой и средней температурой 50–300 °С. Used for therms with low and medium temperature of 50–300 °С.
Na-Li геотермометр Na-Li geothermometer	[21]	для пластовых слабо и умеренно минерализованных вод осадочных бассейнов в диапазоне от 20 до 340 °С: for reservoir weakly and moderately mineralized waters of sedimentary basins in the range from 20 to 340 °С: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1000}{\log(\text{Na}/\text{Li}) - 0,14} - 273$	В основе реакции катионообмена вод с глинами и цеолитами. Based on the reaction of cation exchange of water with clays and zeolites.
	[11]	для горячих соленых флюидов из осадочных бассейнов нефтяных месторождений: for hot saline fluids from sedimentary basins of oil fields: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1590}{\log(\text{Na}/\text{Li}) + 0,779} - 273$	
Mg-Li геотермометр Mg-Li geothermometer	[11]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{2200}{\log(\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}) + 5,47} - 273,15$	Для подземных вод осадочных бассейнов с температурами до 100 °С. For groundwater sedimentary basins with temperatures up to 100 °С.
		$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1910}{\log(\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}) + 4,63} - 273,15$	Только для нефтяных вод Only for petroleum waters
Мультикомпонентные геотермометры Multicomponent geothermometers	[22–24]	Сложные вычисления при помощи различных компьютерных программ индексов насыщения различных минеральных фаз с привлечением статистических расчетов, полных данных по химическому составу вод и пр. Complex calculations using various computer programs of saturation indices of various mineral phases with the involvement of statistical calculations, complete data on the chemical composition of water, etc.	Оценивают равновесие нескольких минеральных фаз, что приводит статистически к более надежному результату. Evaluate the equilibrium of several mineral phases, which leads to a statistically more reliable result.
Газовые геотермометры/Gas geothermometers			
CO ₂ H ₂ S H ₂ CO ₂ /H ₂ H ₂ S/H ₂ CH ₄ /CO ₂	[25–27]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = 44,1 - 269,25 \text{ CO}_2 - 76,88(\text{CO}_2)^2 + 9,52(\text{CO}_2)^3$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 246,7 + 44,8 \text{ H}_2\text{S}$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 277,2 + 20,99 \text{ H}_2$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 341,7 - 28,57 (\text{CO}_2/\text{H}_2)$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 304,1 - 39,48 (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{4625}{10,4 + \log(\text{CH}_4/\text{CO}_2)} - 273$ CO ₂ , H ₂ S, H ₂ , CH ₄ в ммоль/кг/in mmol/kg	Когда нет возможности отобрать пробы воды. When it is not possible to take water samples.

Изотопные геотермометры/Isotope geothermometers		
Используются изотопы воды (δD , $\delta^{18}O$), водорастворенных веществ ($\delta^{34}S(SO_4^{2-})$), газов ($\delta^{13}C(CO_2)-(CH_4)$, $^3He/^4He$) Isotopes of water (δD , $\delta^{18}O$), water-soluble substances ($\delta^{34}S(SO_4^{2-})$), gases ($\delta^{13}C(CO_2)-(CH_4)$, $^3He/^4He$) are used	[28]	Например, реакция изотопного обмена между CO_2-CH_4 : For example, the isotope exchange reaction CO_2-CH_4 : $^{12}CO_2+^{13}CH_4=^{13}CO_2+^{12}CH_4$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{15790}{1000 \ln \alpha + 9,0} - 273$ (в диапазоне 150–500 °C) α – коэффициент изотопного фракционирования, зависящий от температуры: (in the range of 150–500 °C) α – isotope fractionation coefficient depending on temperature: $1000 \ln \alpha = 15,25 * 10^3 / T + 2,432 * 10^6 / T^2 - 9,56$
Основаны на реакциях изотопного обмена. Температуру получают через коэффициент изотопного фракционирования α . Based on isotope exchange reactions. The temperature is obtained through the isotopic fractionation factor α .		

Примечание. Единицы измерения в мг/л, [] – моль/л.
 Note. Units of measure in mg/l, [] – mol/l.

Геотермометры могут быть химическими, изотопными или газовыми. Две последние разновидности используются достаточно редко из-за отсутствия входящих данных и сложностей в их применении. Химические достаточно просты в использовании и экономичны. Из них можно выделить классические и современные (многокомпонентные). К классическим, прежде всего, относятся кварцевые или кремниевые (Si) и натрий-калиевые (Na-K) геотермометры [12, 13, 16], при усовершенствовании последних появились также натрий-калий-кальциевые (Na-K-Ca) [19], натрий-калий-магниевого (Na-K-Mg) [29], калий-магниевого (K-Mg) [17]. Они также называются катионными геотермометрами, в противовес кремниевым. Затем появились и более редкие разновидности с использованием микрокомпонента – лития: Na-Li и Mg-Li геотермометры [21, 11].

Выбор в пользу определенных геотермометров зависит, прежде всего, от состава вмещающих пород и состава исходных вод резервуара. Как правило, Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg геотермометры разработаны для гидротермальных систем областей современного вулканизма, где гидротермальные воды формируются в толще вулканогенных пород, содержащих большое количество вулканического стекла и полевых шпатов [30]. Можно в целом отметить, что геотермометры в основном используются в работах по условиям формирования термальных вод [из последних: 31–43]. Значительно реже они применяются для нефтяных вод осадочных бассейнов, т. е. при более низких пластовых температурах. В этом случае наиболее надежными считаются Na-Li и Mg-Li геотермометры [11], как и для пластовых грязевулканических вод, имеющих сходство с нефтяными водами [44–46]. Однако в каждом конкретном случае необходимо тщательно проверять применимость геотермометров: рассчитывать широкий набор различных геотермометров, проводить их статистическую обработку, сравнить с реально измеренными температурами, при необходимости разрабатывать новые.

В последнее время за рубежом активно разрабатывается многокомпонентная геотермометрия, которая оценивает равновесие нескольких минеральных фаз одновременно [22–24]. Сложные вычисления индексов насыщения различных минеральных фаз с привлечением статистических расчетов, полных данных по химическому составу вод, составу вмещающих

пород, газов и даже микробиологической активности, производятся при помощи различных компьютерных программ, таких как: GeoT (США), PHREEQC, сопряженной с AquaChem (США), RTEst (США), SolGeo (Италия), GEOTHERM (США) и другие, в которых заложены различные геотермометрические уравнения. Многокомпонентная геотермометрия, очевидно, более надежна и не зависит от состава горных пород, что приводит к значительно меньшим температурным разбросам. Однако, опять же, трудности в ее использовании связаны с отсутствием полных данных об объекте исследований.

Исходные данные и методы исследования

Для исследования предоставлена база данных ИНГГ СО РАН по Томской области, включающая 3359 анализов проб химического состава подземных вод, отобранных в процессе разработки нефтяных месторождений. Не по всем пробам есть полный химический анализ, температура и прочие показатели. При этом реальная температура измерена только для 769 проб в интервале 14–140 °C. В данной работе мы не стали разносить воды по разным горизонтам, поскольку выборка очень большая, и при этом крайне неравномерная. В нашу задачу входило посмотреть работает ли расчетная геотермометрия вод в условиях осадочных отложений, без конкретизации геологии. В базу данных вошли в основном воды меловых и юрских отложений, глубиной от близ поверхностных условий до 4,5 км. При расчетах были отбракованы пробы с аномально высокими и аномально низкими концентрациями компонентов, а также не соответствующие закону электронейтральности (сумма положительных зарядов во всех водных пространствах равна сумме отрицательных зарядов).

Формулы расчетов различных геотермометров представлены в табл. 1. В своей работе мы опирались на комплексный труд по нефтяным водам осадочных бассейнов Миссисипи, Луизианы и Техаса [11]. Химические геотермометры, используемые для геотермальных систем авторами Й. Каракой и Р. Мариньером, модифицированы для применения в нефтепромысловых водах (также представлены в табл. 1). Воды нефтяных месторождений отличаются от геотермальных вод более высокими давлениями, более низкими температурами и более высокой соленостью вод. Также специально для данных вод введен новый

геотермометр – Mg-Li. В результате исследователи пришли к выводу, что наиболее применим для нефтяных вод Mg-Li геотермометр, чуть меньше – Na-Li и Na-K-Ca с корректировкой по Mg. По последнему приведем расчеты в тексте, поскольку они достаточно громоздки. Основан Na-K-Ca-Mg геотермометр на температуре, оцененной с помощью Na-K-Ca геотермометра, и переменной R , определяемой как:

$$R = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + 0,61\text{Ca} + 0,31\text{K}}, * 100,$$

где концентрации выражены в мг/л. При значениях R в интервале от 5 до 50 поправка по магнию определяется выражением:

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 10,66 - 4,7415R + 325,87(\log R)^2 - 1,032 * 10^5 (\log R)^2 / T - 1,968 * 10^7 (\log R)^2 / T^2 + 1,605 * 10^7 (\log R)^3 / T^2,$$

а в случае, если R попадает в интервал от 0,5 до 5, поправка будет:

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 1,03 + 59,971 \log R + 145,05(\log R)^2 - 36711(\log R)^2 / T - 1,67 * 10^7 \log R / T^2,$$

где Δt_{Mg} измеряется в °C; T – температура, рассчитанная по Na-K-Ca-геотермометру в °K (в кельвинах).

Температурную поправку следует вычесть из температуры, полученной по Na-K-Ca геотермометру, и рассчитать искомую температуру:

$$T_{\text{Na-K-Ca-Mg}} = T_{\text{Na-K-Ca}} - \Delta t_{\text{Mg}}.$$

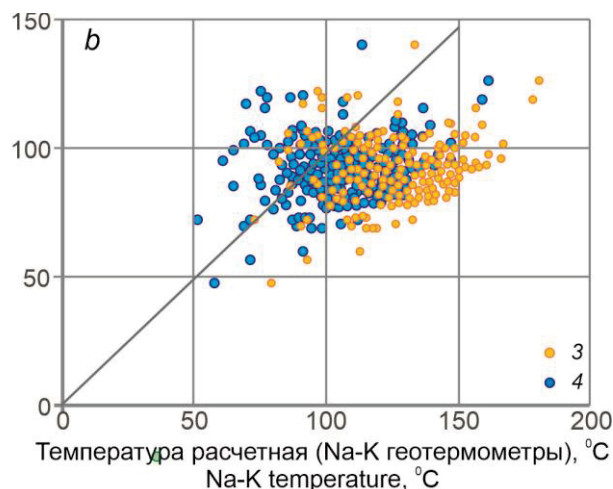
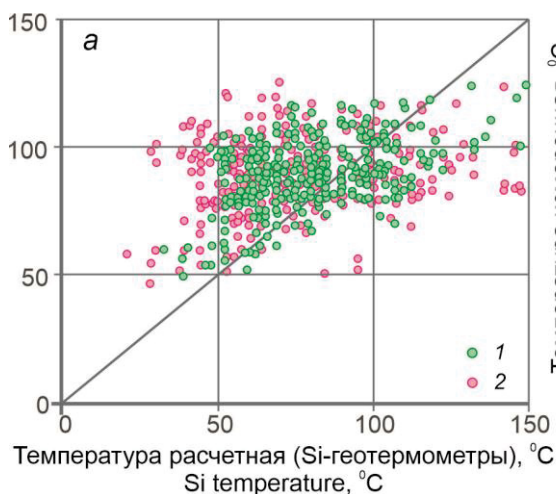


Рис. 1. Сравнение расчетных температур по Si (a) и Na-K геотермометру (b) с реально измеренными на скважинах: 1 – Si геотермометр при адиабатическом охлаждении [13], 2 – Si геотермометр [15], 3 – Na-K геотермометр [17], 4 – Na-K геотермометр [16]

Fig. 1. Comparison of calculated temperatures according to Si (a) and Na-K geothermometer (b) with those actually measured on wells: 1 – Si geothermometer maximum steam loss [13], 2 – Si geothermometer [15], 3 – Na-K geothermometer [17], 4 – Na-K geothermometer [16]

Na-K геотермометры. Так же, как и с Si геотермометрами, существует большое их разнообразие. В работе [11] авторы доказывают, что они не применимы для нефтяных вод. Мы решили проверить это и рассчитали два согласно [16, 17]. Всего были получены температуры по 3160 пробам, из них только в 230 пробам есть реально измеренные температуры. При сравнении с ними (рис. 1, b) корреляция не выявлена: коэффициент корреляция составил $<0,2$.

В случае, если $R < 0,5$, поправка по Mg незначительна и ею можно пренебречь. Если $R > 50$, то к этим водам не следует применять Na-K-Ca геотермометр.

Результаты исследования

Кварцевые геотермометры. В табл. 1 представлена лишь часть большого разнообразия кварцевых геотермометров, основанных на изменении растворимости различных видов кремнезема. Для нефтяных вод США Й. Карака и Р. Мариньер [11] модифицировали их с учетом повышенной растворимости кремнезема в условиях высоких давлений, а также с поправкой на высокую соленость вод, которая влияет на коэффициенты активностей соединений. Однако эти расчеты получились очень громоздкими и тяжелыми в применении. В нашем случае не хватило необходимой входящей информации. Как, впрочем, и в работе [11] данных было мало. Поэтому мы рассчитали все другие разновидности, имеющиеся в табл. 1. Концентрации кремния есть в 2489 пробам, собственно столько температур мы и рассчитали. Правда из этих проб только в 290 есть данные по температуре, с которыми можно было сравнить. Результаты сразу показали некорректность использования кварцевых геотермометров для нефтяных вод. Наиболее близкими можно считать Si геотермометр по [15] и при адиабатическом охлаждении по [13] (рис. 1, a), хотя коэффициент корреляции с реальными температурами составил чуть больше 0,4.

Na-K-Ca и Na-K-Ca-Mg геотермометры. Для нефтяных вод США Na-K-Ca геотермометр дал совершенно случайные результаты при коэффициенте корреляции равном 0 [11], поскольку рекомендуют его применение в водах с высокими концентрациями кальция. Зато хорошо зарекомендовал себя Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg. Были рассчитаны оба геотермометра по 650 пробам, сравнить с реально измеренными тем-

пературами можно было только в ~180 пробах. Результаты представлены на рис. 2. Коэффициент

корреляции в первом случае составил 0,4, во втором – 0,6.

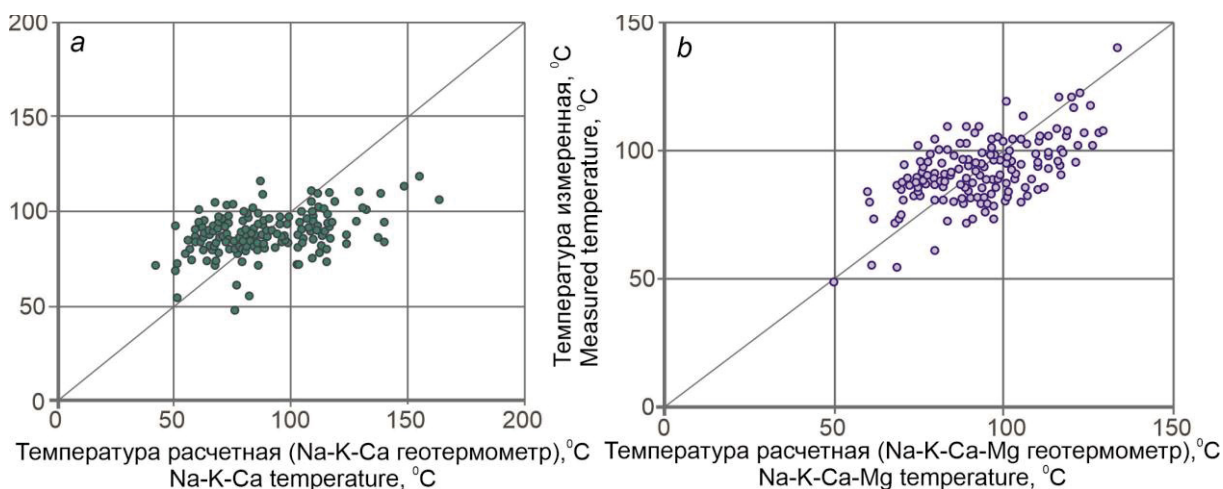


Рис. 2. Сравнение расчетных температур по Na-K-Ca (a) и Na-K-Ca с поправкой на Mg геотермометрам (b) с реально измеренными на скважинах

Fig. 2. Comparison of calculated temperatures according to Na-K-Ca (a) and Na-K-Ca-Mg geothermometer (b) with those actually measured on wells

K-Mg геотермометр в работе [11] даже не рассматривался, хотя он применим для вод с более низкими температурами. Также он отличается быстрым влиянием на изменение температуры и отражает самые последние значения геотермальной жидкости [31]. В результате был рассчитан для 650 проб. При сравнении с имеющимися данными по температуре коэффициент корреляции составил 0,4.

ко проблема была в том, что содержание лития известно было только по 81 пробе, при этом ни в одной из этих проб не было данных по температуре. Решено было косвенными методами проверить корректность использования данных геотермометров. Первый способ: посмотреть распределение температур (реальных и расчетных) по глубине и сопоставить их изменения (рис. 3). Как видим, линии тренда между измеренными и расчетными температурами практически идентичны, что, хотя и косвенно, указывает на хорошую корреляцию.

Mg-Li и Na-Li геотермометры. Поскольку были разработаны специально для вод нефтяных бассейнов представляли наибольший интерес в расчетах. Одна-

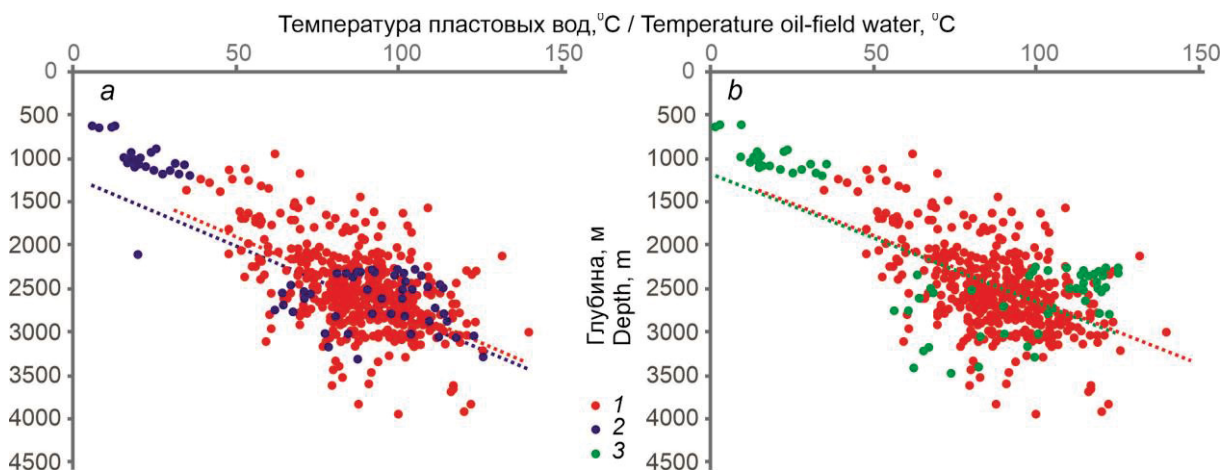


Рис. 3. Распределение температур пластовых вод по глубине: измеренных на скважинах и рассчитанных по Mg-Li (a) и Na-Li (б) геотермометрам. 1 – измеренные температуры, 2 – Mg-Li геотермометр для нефтяных вод, 3 – Na-Li геотермометр [11]

Fig. 3. Distribution of oil-field water temperatures over depth: measured at wells and calculated using Mg-Li (a) and Na-Li (b) geothermometers. 1 – measured temperatures, 2 – Mg-Li geothermometer for oil waters, 3 – Na-Li geothermometer [11]

Второй способ проверки также связан с глубиной залегания вод. Зная температуру и геотермический градиент (γ) в регионе, можно найти глубину форми-

рования вод расчетным методом и затем сравнить с известными данными. Согласно работе [6], что также подтверждается при расчете среднего по имеющимся

температурам, в Томской области геотермический градиент равен 0,035. Подставляем в формулу для подсчета глубины формирования вод (h):

$$h = T/\gamma. \quad (5)$$

Известные и расчетные глубины нанесли на графики (рис. 4), и получили достаточно хорошую сходимость при коэффициентах корреляции 0,87 (для Mg-Li геотермометра) и 0,86 (для Na-Li геотермометра).

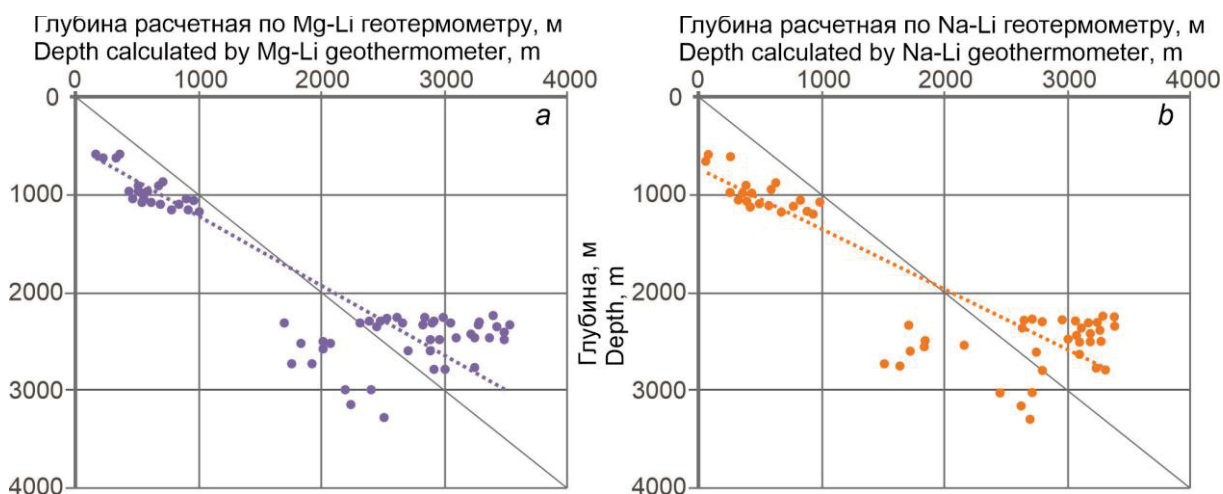


Рис. 4. Сравнение расчетных глубин по Mg-Li (a) и Na-Li геотермометрам (b) с известными глубинами

Fig. 4. Comparison of calculated depths by Mg-Li (a) and Na-Li geothermometers (b) with known depths

Обсуждение результатов и рекомендации

В табл. 2 приведены обобщающие результаты исследований по всем рассчитанным геотермометрам. Как уже было указано, это начальный этап оценки применимости геотермометров в условиях пластовых вод региона, который позволил выделить наиболее

подходящие. Затем их можно корректировать и усовершенствовать с учетом новых современных данных по составу вод и пластовой температуре. Несмотря на указанные в начале несовершенства имеющейся базы данных, объем исследованной выборки позволил говорить о достоверности результатов.

Таблица 2. Обобщающие результаты по расчетам

Table 2. Summarizing the results of the calculations

Геотермометр Geothermometr	Количество проб Number of samples	Корреляция с измеренными температурами Correlation with measured temperatures	Применимость к водам нефтяных отложений Applicability to the waters of oil deposits
Si геотермометр (адиабатический) Si geothermometer (adiabatic) [13]	2489	$r=0,42$ ($n=290$)	Не корректно Not correct
Si геотермометр Si geothermometer [15]	2489	$r=0,41$ ($n=290$)	Не корректно Not correct
Na-K геотермометр Na-K geothermometer [16]	3160	$r=0,18$ ($n=230$)	Не корректно Not correct
Na-K геотермометр Na-K geothermometer [17]	3160	$r=0,17$ ($n=230$)	Не корректно Not correct
Na-K-Ca геотермометр Na-K-Ca geothermometer [19]	650	$r=0,40$ ($n=180$)	Не корректно Not correct
Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg Mg correction for the Na-K-Ca geothermometer [20]	650	$r=0,60$ ($n=180$)	Применим, но требует доработки Applicable but needs improvement
K-Mg геотермометр K-Mg geothermometer [17]	650	$r=0,42$ ($n=246$)	Не корректно Not correct
Mg-Li геотермометр Mg-Li geothermometer [11]	81	Косвенно можно оценить корреляцию It is possible to estimate indirectly the correlation $r=0,87$	Хорошо применим Well applicable
Na-Li геотермометр Na-Li geothermometer [11]	81	Косвенно можно оценить корреляцию It is possible to estimate indirectly the correlation $r=0,86$	Хорошо применим Well applicable

Примечание. r – коэффициент корреляции, n – количество проб с измеренными температурами.

Note. r – correlation coefficients, n – number of samples with measured temperatures.

Таким образом, для оценки температуры пластовых вод нефтяных месторождений Томской области можно

использовать три геотермометра: Mg-Li- и Na-Li геотермометры с достаточно хорошей сходимостью

($r=0,86-0,87$) и Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg ($r=0,60$) при невозможности использования литиевых. Эти же геотермометры были указаны как рекомендуемые в работе по нефтяным месторождениям США [11], но с немного иными коэффициентами корреляции (0,9, 0,8 и 0,83 соответственно).

Не корректно использовать для данных вод классические геотермометры: Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg, применимые для условий с более высокими температурами и меньшей соленостью вод. При этом рассчитанный Na-K-Ca геотермометр показал большую корреляцию по сравнению с аналогичными водами США (0,4 против 0), а Na-K геотермометр, наоборот, меньшую (0,18 против 0,4).

В результате была проведена не только оценка применимости геотермометров, но и получены температуры пластовых вод, которые отсутствовали в базе данных. С учетом Mg-Li- и Na-Li геотермометров определена 81 температура, с учетом Na-K-Ca геотермометра с корректировкой по Mg – 569 температур. Всего достоверно определены 650 температур. Эти данные затем будут использованы при моделировании гидрогеохимических процессов, например, при расчетах равновесий в системе «пластовая вода – порода».

Заключение

На начальном этапе по оценке применимости геотермометров для пластовых вод Томской области были получены следующие результаты:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геология нефти и газа Западной Сибири / А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, Ф.К. Салманов, В.С. Сурков, А.А. Трофимук, Ю.Г. Эрвье. – М.: Изд-во «Недра», 1975. – 680 с.
2. Зимин Ю.Г., Конторович А.Э., Швыдкова Л.И. Геотермическая характеристика мезозойских отложений Западно-Сибирского нефтегазового бассейна // Геология и геофизика. – 1967. – № 5. – С. 3–13.
3. Тамразян Г.П., Овнатанов С.Т. Новые пространственно-временные закономерности размещения нефти и газа в земной коре и их значение для перспективной оценки будущих открытий нефтегазовых месторождений мира. – М.: ВНИИОЭНГ, 1982. – 47 с.
4. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1985. – V. 69. – № 6. – P. 933–945.
5. Hitchon B. Geothermal gradients, hydrodynamics and hydrocarbon occurrences, Alberta, Canada // American Association of Petroleum Geologists. – 1984. – V. 68. – P. 713–743.
6. Курчиков А.Р., Ставицкий Б.П. Геотермия нефтегазовых областей Западной Сибири. – М.: Изд-во «Недра», 1987. – 134 с.
7. Курчиков А.Р. Гидрогеотермические критерии нефтегазоносности. – М.: Изд-во «Недра», 1992. – 229 с.
8. Курчиков А.Р. Геотермический режим углеводородных скоплений Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11–12. – С. 1846–1853.
9. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1985. – V. 69. – № 6. – P. 933–945.
10. Fons L. Finding, mapping temperature anomalies can aid oil, gas exploration // Oil and Gas Journal. – 2001. – V. 99. – № 23. – P. 38–48.
11. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins // Thermal history of sedimentary basins. – 1989. – P. 99–117.
12. Truesdell A.H. Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III) // Development and Use of Geothermal Resources: Proceedings of the 2nd United Nations Symposium. – San Francisco, 1976. – V. 1. – P. 53–79.
13. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // Geothermics. – 1977. – V. 5. – P. 41–50.
14. Arnórsson S. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems – implications for chemical geothermometry investigations // Geothermics. – 1983. – V. 12. – № 2–3. – P. 119–128.
15. Verma M.P. Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer // Geothermics. – 2000. – V. 29. – № 3. – P. 323–346.
16. Fournier R.O. A revised equation for the Na/K geothermometer // Geothermal Resources Council Transactions. – 1979. – V. 3. – P. 221–224.
17. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – № 12. – P. 2749–2765.
18. Santoyo E., Díaz-González L.A. New improved proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems // Proceedings World Geothermal Congress. – Bali, 2010. – P. 1–9.
19. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – V. 37. – № 5. – P. 1255–1275.
20. Fournier R.O., Potter R.W. Magnesium. Correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – V. 43. – № 9. – P. 1543–1550.
21. Fouillac R., Michard S. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs // Geothermics. – 1981. – V. 10. – P. 55–70.
22. Integrated multicomponent solute geothermometry / N. Spycher, L. Peiffer, E.L. Sonnenthal, G. Saldi, M.H. Reed, B.M. Kennedy // Geothermics. – 2014. – V. 519. – P. 113–123.
23. Assessment of performance and parameter sensitivity of multicomponent geothermometry applied to a medium enthalpy geothermal system / F. Nitschke, S. Held, I. Villalon, T. Neumann, T. Kohl // Geotherm Energy. – 2017. – V. 5. – № 1. – P. 1–20.

Исследование выполнено в рамках проекта фундаментальных научных исследований Российской академии наук № 0266-2022-0016 «Цифровые гидрогеологические и гидрогеохимические модели нефтегазовых бассейнов центральных и южных территорий Западной Сибири».

24. A multicomponent geothermometer for high-temperature basalt settings / L.H. Ystrom, F. Nitschke, S. Held, T. Kohl // *Geotherm Energy*. – 2020. – V. 8. – № 2. – P. 1–21. Номера нет, это просто сборник трудов
25. D'Amore F., Panichi C. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – V. 44. – P. 549–556.
26. Arnórsson S., Gunnlaugsson E. New gas geothermometers for geothermal exploration-Calibration and application // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1985. – V. 91. – P. 1307–1325.
27. Giggenbach W.F. Chemical techniques in geothermal exploration. In *Applications of Geochemistry // Geothermal Reservoir Development*. – 1991. – P. 119–144.
28. Arnórsson S. Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling, interpretation. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000. – 351 p.
29. Nieva D., Nieva R. Developments in geothermal energy in Mexico – part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources // *Heat Recovery Systems*. – 1987. – V. 7. – № 3. – P. 243–258.
30. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его оформления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
31. Шестакова А.В., Гусева Н.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 25–36.
32. Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers / F. Nitschke, S. Held, T. Neumann, T. Kohl // *Geothermics*. – 2018. – V. 74. – P. 217–225.
33. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров / Е.В. Зиппа, Н.В. Гусева, Ч. Сунь, Г. Чень // *Успехи современного естествознания*. – 2019. – № 10. – С. 52–57.
34. Comprehensive geochemical/hydrochemical and geo-thermometry analysis of Unai geothermal field, Gujarat, India / M. Shah, A. Sircar, N. Shaikh, K. Patel, D. Sharma, D. Vaidya // *Acta Geochimica*. – 2019. – V. 38. – P. 145–158.
35. Химический и изотопный состав азотных термальных вод месторождения Кульдур (ЕАО, Россия) / Н.А. Харитонов, Л.А. Лямина, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, А.А. Карабцов, И.А. Тарасенко, Х. Накамура, Х. Ивамори // *Вестник Московского университета*. – 2020. – № 5. – С. 77–91.
36. Geothermal evolution of deep parent fluid in Western Guangdong, China: evidence from water chemistry, stable isotopes and geothermometry / I. Ndikubwimana, X. Mao, D. Zhu, Y. He, Z. Shi // *Hydrogeology Journal*. – 2020. – V. 28. – № 8. – P. 1–15.
37. Romano P., Liotta M. Using and abusing Giggenbach ternary Na-K-Mg diagram // *Chemical Geology*. – 2020. – V. 541. – P. 1–18.
38. 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.
39. 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. 1–15.
40. Hydrogeochemistry and geothermometry of geothermal waters from the Pearl River Delta region, South China / W. Zheng, H. Shao, L. Tang, D. Deng // *Geothermics*. – 2021. – V. 96. – № 1. – P. 102164.
41. Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt / T.A.K. Martínez-Florentino, M.V. Esteller-Alberich, J.L. Expósito, E. Dominguez-Mariani, J.I. Morales-Arredondo // *Geothermics*. – 2021. – V. 96. – P. 102176.
42. Hydrogeochemistry characterization of an overexploited municipal, agricultural, and industrial aquifer, central Mexico / B.S. Amézaga-Campos, R. Villanueva-Estrada, A. Carrillo-Chavez, J.I. Morales-Arredondo, J. Morán-Ramírez // *Applied Geochemistry*. – 2022. – V. 142. – P. 105310.
43. Genesis, evolution, speciation and fluid-mineral equilibrium study of an unexplored geothermal area in Northeast Himalaya, India / S. Chatterjee, A. Dutta, R.K. Gupta, U.K. Sinha // *Geothermics*. – 2022. – V. 105. – P. 102483.
44. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region // *Frontiers of Earth Sciences*. – 2020. – V. 14. – P. 738–757.
45. Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин // *Геосистемы переходных зон*. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350.
46. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. сообщение 1. геохимические особенности и генезис грязевулканических вод / В.Ю. Лаврушин, А.С. Айдаркожина, Э.В. Сокол, Г.А. Челноков, О.Л. Петров // *Литология и полезные ископаемые*. – 2021. – № 6. – С. 485–512.

Поступила 11.10.2022 г.

Прошла рецензирование 24.10.2022 г.

Информация об авторах

Лепокурова О.Е., доктор геолого-минералогических наук, директор и ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Трифонов Н.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF GEOCHEMICAL GEOTHERMOMETERS FOR FORMATION WATERS OF THE TOMSK REGION

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Nikolai S. Trifonov¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance. When constructing various hydrogeochemical models of basins, accurate data on the temperature of formation waters are required. In the case of thermal waters, where it is difficult to measure temperatures at depth, calculated or empirical expressions – geothermometers – have long been used. For formation waters of sedimentary basins, they are rarely used, since temperatures are lower here, water salinity and pressure are higher. However, even here it is necessary to check the data of deep-seated thermometers, the accuracy of which varies greatly, and, in the absence of data on temperature or the impossibility of measuring it, to reliably calculate them. To do this, it is necessary to select the most suitable geothermometers in these conditions.

The main aim: get acquainted with a wide range of geothermometers used, calculate several varieties from the available database of the chemical composition of formation waters in the Tomsk region, compare these calculations with each other and between actually measured data from deep thermometers, identify and justify the most suitable for specific conditions.

Objects: formation waters taken during the development of oil fields, mainly waters of Cretaceous and Jurassic deposits, with a depth from near surface conditions to 4,5 km.

Methods. When processing the database on the chemical composition of formation waters, basic statistical methods were used; as a result, samples with abnormally high and abnormally low concentrations of components were rejected, as well as those that did not comply with the law of electrical neutrality. The formulas for calculating geothermometers are taken from numerous literary sources. The calculation results were compared with the available data on actually measured temperatures, among themselves, with the depths of water circulation and the geothermal gradient of the region.

Results. The types of geothermometers and the conditions for their use were studied in detail according to numerous literary sources. The most suitable in these conditions were selected. As a result, nine different chemical geothermometers were calculated for the first time using the available database of the chemical composition of formation waters in the Tomsk region. It is shown that classical geothermometers (Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg) do not work in these waters, they do not correlate well with the actually measured data of deep thermometers. Mg-Li and Na-Li geothermometers are recommended, as well as Na-K-Ca geothermometer with Mg correction. These geothermometers filled in the gaps in the database of 650 missing temperatures. It is concluded that it is necessary to further develop geothermometers for formation waters of oil fields, taking into account more modern and accurate data. As a practical result of this work, the possibility of using the obtained temperatures in calculating equilibria in the water-rock system and other calculations is indicated.

Key words:

Chemical geothermometers, formation water temperature, oil waters, Tomsk region, «water–rock» system.

The study was carried out within the framework of the project of fundamental scientific research of the Russian Academy of Sciences no. 0266-2022-0016 «Digital hydrogeological and hydrogeochemical models of oil and gas bearing basins in the central and southern territories of Western Siberia».

REFERENCES

1. Kontorovich A.E., Nesterov I.I., Salmanov F.K., Surkov V.S., Trofimuk A.A., Ervie Yu.G. *Geologiya nefi i gaza Zapadnoy Sibiri* [Geology of oil and gas in Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 680 p.
2. Zimin Yu.G., Kontorovich A.E., Shvydkova L.I. Geothermal characteristics of the Mesozoic deposits of the West Siberian oil and gas basin. *Oil and gas geology*, 1967, no. 5, pp. 3–13. In Rus.
3. Tamrazyan G.P., Ovnatanov S.T. *Novye prostranstvenno-vremennyye zakonomernosti razmesheniya nefi i gaza v zemnoy kore i ikh znachenie dlya perspektivnoy otsenki budushchikh otkryty neftegazovykh mestorozhdeniy mira* [New spatial and temporal patterns of oil and gas distribution in the earth's crust and their significance for the prospective assessment of future discoveries of oil and gas fields in the world]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1982. 47 p.
4. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, vol. 69, no. 6, pp. 933–945.
5. Hitchon B. Geothermal gradients, hydrodynamics and hydrocarbon occurrences, Alberta, Canada. *American Association of Petroleum Geologists*, 1984, vol. 68, pp. 713–743.
6. Kurchikov A.R., Stavitsky B.P. *Geotermiya neftegazonosnykh oblastey Zapadnoy Sibiri* [Geothermy of oil and gas bearing regions of Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 134 p.
7. Kurchikov A.R. *Gidrotermicheskie kriterii neftegazonosnosti* [Hydrogeothermal criteria for oil and gas content]. Moscow, Nedra Publ., 1992. 229 p.
8. Kurchikov A.R. Geothermal regime of hydrocarbon accumulations in Western Siberia. *Geology and Geophysics*, 2001, vol. 42, no. 11–12, pp. 1846–1853. In Rus.
9. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain Region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, vol. 69, no. 6, pp. 933–945.

10. Fons L. Finding, mapping temperature anomalies can aid oil, gas exploration. *Oil and Gas Journal*, 2001, vol. 99, no. 23, pp. 38–48.
11. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. *Thermal history of sedimentary basins*, 1989, pp. 99–117.
12. Truesdell A.H. Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III). *Development and Use of Geothermal Resources. Proc. of the 2nd United Nations Symposium*. San Francisco, 1976. Vol. 1, pp. 53–79.
13. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 1977, vol. 5, pp. 41–50.
14. Arnórsson S. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems – implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 1983, vol. 12, no. 2–3, pp. 119–128.
15. Verma M.P. Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics*, 2000, vol. 29, no. 3, pp. 323–346.
16. Fournier R.O. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 1979, vol. 3, pp. 221–224.
17. 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.
18. Santoyo E., Diaz-González L.A. New improved proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems. *Proc. World Geothermal Congress*. Bali, 2010. pp. 1–9.
19. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, no. 5, pp. 1255–1275.
20. Fournier R.O., Potter R.W. Magnesium. Correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, vol. 43, no. 9, pp. 1543–1550.
21. Fouillac R., Michard S. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 1981, vol. 10, pp. 55–70.
22. Spycher N., Peiffer L., Sonnenthal E.L., Saldi G., Reed M.H., Kennedy B.M. Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 2014, vol. 519, pp. 113–123.
23. Nitschke F., Held S., Villalon I., Neumann T., Kohl T. Assessment of performance and parameter sensitivity of multicomponent geothermometry applied to a medium enthalpy geothermal system. *Geotherm Energy*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 1–20.
24. Ystroem L.H., Nitschke F., Held S., Held S., Kohl T. A multicomponent geothermometer for high-temperature basalt settings. *Geotherm Energy*, 2020, vol. 8, no. 2, pp. 1–21.
25. D'Amore F., Panichi C. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, vol. 44, pp. 549–556.
26. Arnórsson S., Gunnlaugsson E. New gas geothermometers for geothermal exploration-Calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 91, pp. 1307–1325.
27. Giggenbach W.F. Chemical techniques in geothermal exploration. Applications of Geochemistry. *Geothermal Reservoir Development*, 1991, pp. 119–144.
28. Arnórsson S. *Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling, interpretation*. Vienna, International Atomic Energy Agency Publ., 2000. 351 p.
29. Nieva D., Nieva R. Developments in geothermal energy in Mexico – part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems*, 1987, vol. 7, no. 3, pp. 243–258.
30. Lavrushin V.Yu. *Podzemnye flyuidy Bolshogo Kavkaza i ego obramleniya* [Subsurface fluids of the Greater Caucasus and its surrounding]. Moscow, GEOS Publ., 2012. 348 p.
31. Shestakova A.V., Guseva N.V. Calculation of deep temperatures of thermal waters in Eastern Tuva. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 25–36. In Rus.
32. Nitschke F., Held S., Neumann T., Kohl T. Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers. *Geothermics*, 2018, vol. 74, pp. 217–225.
33. Zippa E.V., Guseva N.V., Sun Zh., Chen G. Estimation of circulation temperatures of thermal waters in Jiangxi province using different geothermometers. *Advances in current natural sciences*, 2019, no. 10, pp. 52–57. In Rus.
34. Shah M., Sircar A., Shaikh N., Patel K., Sharma D., Vaidya D. Comprehensive geochemical/hydrochemical and geo-thermometry analysis of Unai geothermal field, Gujarat, India. *Acta Geochimica*, 2019, vol. 38, pp. 145–158.
35. Kharitonova N.A., Lyamina L.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Karabtsov A.A., Tarasenko I.A., Nakamura H., Iwamori H. Chemical and isotopic composition of nitrogen thermal waters of the Kuldur deposit (JAR, Russia). *Moscow university geology bulletin*, 2020, no. 5, pp. 77–91. In Rus.
36. Ndikubwimana I., Mao X., Zhu D., He Y., Shi Z. Geothermal evolution of deep parent fluid in Western Guangdong, China: evidence from water chemistry, stable isotopes and geothermometry. *Hydrogeology Journal*, 2020, vol. 28, no. 8, pp. 1–15.
37. Romano P., Liotta M. Using and abusing Giggenbach ternary Na-K-Mg diagram. *Chemical Geology*, 2020, vol. 541, pp. 1–18.
38. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. New isotope-geochemical data on tatum thermal waters (Magadanskaya oblast). *Russian journal of Pacific geology*, 2021, vol. 40, no. 5, pp. 104–114. In Rus.
39. 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, pp. 1–15.
40. Zheng W., Shao H., Tang L., Deng D. Hydrogeochemistry and geothermometry of geothermal waters from the Pearl River Delta region, South China. *Geothermics*, 2021, vol. 96, no. 1, pp. 102164.
41. Martínez-Florentino T.A.K., Esteller-Alberich M.V., Expósito J.L., Domínguez-Mariani E., Morales-Arredondo J.I. Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geothermics*, 2021, vol. 96, pp. 102176.
42. Amézaga-Campos B.S., Villanueva-Estrada R., Carrillo-Chavez A., Morales-Arredondo J.I., Morán-Ramírez J. Hydrogeochemistry characterization of an overexploited municipal, agricultural, and industrial aquifer, central Mexico. *Applied Geochemistry*, 2022, vol. 142, pp. 105310.
43. Chatterjee S., Dutta A., Gupta R.K., Sinha U.K. Genesis, evolution, speciation and fluid-mineral equilibrium study of an unexplored geothermal area in Northeast Himalaya, India. *Geothermics*, 2022, vol. 105, pp. 102483.
44. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region. *Frontiers of Earth Sciences*, 2020, vol. 14, pp. 738–757.
45. 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.
46. Lavrushin V.Y., Aydarkozhina A.S., Chelnokov G.A., Petrov O.L., Sokol E.V. Mud volcanic fluids of the Kerch–Taman region: geochemical reconstructions and regional trends. Communication 1: geochemical features and genesis of mud-volcanic waters. *Lithology and Mineral Resources*, 2021, vol. 56, no. 6, pp. 461–486. In Rus.

Received: 11 October 2022.

Reviewed: 24 October 2022.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., head of laboratory, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nikolai S. Trifonov, Cand. Sc., Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS.