

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДЗЕМНЫХ ФЛЮИДОВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ
ЦЕНТРАЛЬНО-САХАЛИНСКОГО РАЗЛОМА

Г.А. Челноков¹, Р.В. Жарков², И.В. Брагин¹, О.В. Веселов², Н.А.Харитонов^{1,4},
Р.Б. Шакиров³

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр.100-лет Владивостоку 159,
г. Владивосток, 69002; e-mail: geowater@mail.ru

²ФГБУН Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск, ул. Науки 2-Б,
693022

³ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская 43,
г. Владивосток, 690041

⁴ФГБОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1,
Москва, 119991

Поступила в редакцию 20 марта 2015 г.

Комплексными изотопно-геохимическими исследованиями подземных флюидов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения минеральных вод, локализованных в южной части Центрально-Сахалинского разлома, установлен единый источник водной и газовой составляющих данных объектов. Данные по содержанию и распределению редкоземельных элементов в исследованных водах показывают, что формирование химического состава вод обусловлено как литолого-геохимическим составом водовмещающих пород, так и процессами смешения с метеорными водами. Впервые выполненные определения $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ в свободных газах грязевого вулкана и месторождения минеральных вод свидетельствуют в пользу термогенной природы метана. Проведенные исследования позволяют связать воедино изменения гидрохимических и гидродинамических характеристик минеральных вод Синегорского месторождения с извержениями Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Ключевые слова: грязевой вулкан, минеральные углекислые воды, генезис, изотопы, Центрально-Сахалинский разлом, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

Южная часть Центрально-Сахалинского разлома характеризуется двумя уникальными природными объектами: Южно-Сахалинским грязевым вулканом (ЮСГВ) и Синегорским месторождением углекислых минеральных вод. В настоящее время связь как грязевого вулканизма, так и месторождений углекислых вод с глубинными процессами и тектоникой доказаны многочисленными исследованиями [12, 26, 33]. Ранее, в 60-х годах XX века, в пределах рассматриваемого района был проведен большой объем геофизических и буровых работ, выполнены анализы вод и газов [1, 3, 4, 6], в 1992 г. определен изотопный состав кислорода, водорода и трития для Синегорского месторо-

ждения [18]. Несмотря на большое количество работ, посвященных данной проблематике, комплексных гидрогеохимических исследований глубинных связей грязевого вулканизма и углекислых вод не проводилось. В настоящей работе с использованием современной аналитической аппаратуры и применением новейших методик изучены вопросы взаимоотношений флюидов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения углекислых минеральных вод.

Основными задачами исследования являлись: определение химического состава подземных вод и газов, локализованных вдоль южной части Центрально-Сахалинского разлома (ЦСР); установление генезиса вод с помощью изотопных соотношений кисло-

рода и водорода, времени циркуляции вод по данным по тритию; определение генезиса газовой компоненты и условий формирования минеральных вод Синегорского месторождения и флюидов Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Объектами исследования являлись: атмосферные осадки, поверхностные воды, подземные воды и сопутствующие газы из шести скважин южной части острова Сахалин (рис 1, табл. 1). Также в работе использовались литературные данные по геохимии и изотопии вод, опубликованные ранее [14, 16, 18, 19, 22, 24].

ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Территория исследований географически расположена на юге острова Сахалин в меридионально вытянутой долине, ограниченной с востока Сунайским хребтом, а с запада отрогами Южно-Камышового хребта (рис. 1), в пределах Анивского прогиба.

В геологическом строении территории выделяются два структурных этажа – мезозойский и кайнозойский. Палеоцен-эоценовые субконтинентальные угленосные отложения (снежинская свита) залегают на меловых с глубоким размывом и характеризуются внутриформационными перерывами, свидетельствующими о глобальной тектонической перестройке на границе мела и кайнозоя.

Геологическое строение мелового комплекса хорошо описано в ряде работ [6, 13, 16]. Основными породами, слагающими меловой разрез, являются (снизу вверх по разрезу): слюдисто-кварцевые сланцы, метаэффузивы, ортосланцы, мраморы и кварциты, алевролиты, аргиллиты, песчаники, глинистые аргиллиты, туфы и туффиты. Все породы меловой системы накапливались в морских условиях. Меловые породы Восточно-Сахалинских гор сильно изменены и дислоцированы.

Кайнозойский осадочный чехол Анивского прогиба сложен породами эоцен-четвертичного возраста, в составе которого отложения аракайской, холмской, невельской, курасийской, маруямской свит. Образования первых трех свит входят в комплекс, состоящий из терригено-вулканических, алевроито-аргеллитовых, туфогенных пород. С размывом на этой толще залегают отложения маруямской свиты позднемиоценового возраста, представленные глинистыми, песчано-аллевроитовыми породами, глинами, песками.

Западной границей прогиба является Центрально-Сахалинский разлом (ЦСР) взбросо-надвигового типа. Восточнее ЦСР в Анивском прогибе мощность осадочных отложений превышает 4500 м, основную часть разреза осадочного чехла составляют породы кайнозойского возраста. От разлома в восточном направлении мощность осадочной толщи постепенно

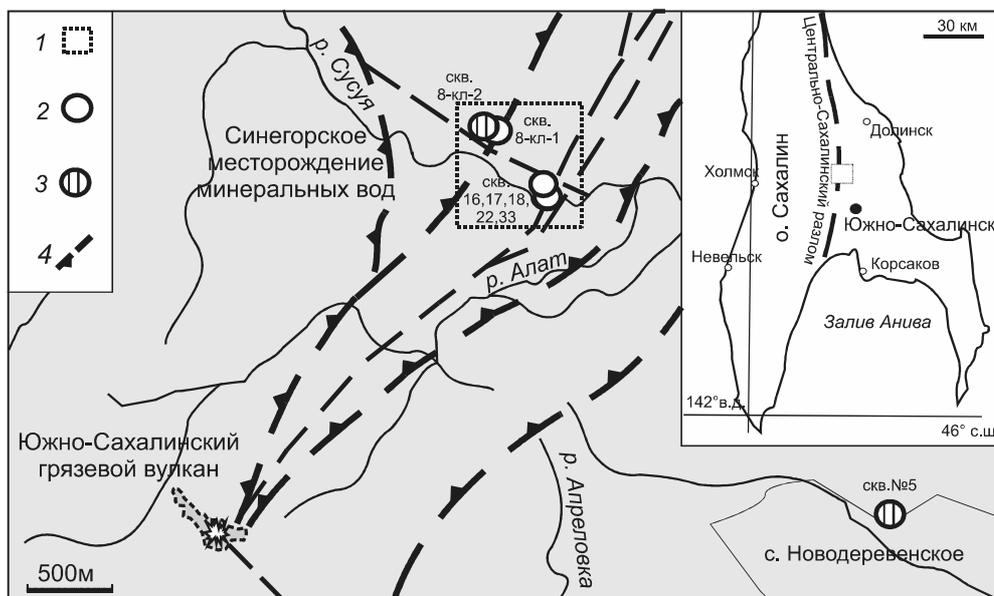


Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

1 – Синегорское месторождение углекислых вод; 2 – скважины, вскрывающие минеральную воду; 3 – скважины, вскрывающие пресную воду; 4 – Центрально-Сахалинский разлом.

сокращается за счет выклинивания ее базальной части, прежде всего, отложений позднемиоценовых и раннепалеогеновых свит.

Примыкающая к ЦСР западная часть прогиба отличается интенсивным проявлением разрывной тектоники и складчатости, обусловленным надвигообразованием в зоне разлома. Эту часть прогиба выделяют как приразломную пликвативно-дизъюнктивную зону [9, 10]. Возникшими при надвигах сдвиговыми разрывами ЦСР разбит на отдельные фрагменты, имеющие разные амплитуды смещения, кинематику и т.п. Этим региональным надвигам соответствуют грязевой вулканизм, глинистый диапиризм. Так, на южном участке ЦСР ярко проявлен Южно-Сахалинский грязевой вулкан [8, 14]. Зона характеризуется аномально высокими пластовыми давлениями, которые мощно проявились при бурении скважины Приточная-1.

В зоне надвига произошло смятие фронтальной части меловой надвиговой пластины с образованием крутопадающих антиклинальных структур, вплоть до их опрокидывания, и шарьяжей. В надвигообразование были вовлечены и позднекайнозойские отложения. При этом в пликвативно-дизъюнктивной зоне на нескольких участках в разрезе скважин, например, Синегорской-2, и по геолого-геофизическим данным [5, 14] обнаружены надвигания холмских отложений на маруямские. В Анивском прогибе позднемиоценовый комплекс, представленный курасийско-нижнемаруямскими отложениями, характеризуется промышленной газоносностью в пределах Луговской антиклинальной зоны.

С гидрогеологических позиций южная часть Центрально-Сахалинского разлома находится в Сусунайском артезианском бассейне [7]. Гидрогеологические условия территории приводятся по результатам исследований [5–7, 22] и характеризуются как очень сложные, обусловлены зонально-блоковым строением, трещинной проницаемостью. Зона активного водообмена составляет не более 100 м от поверхности и обусловлена экзогенной трещиноватостью. Воды верхних водоносных горизонтов слабо- или безнапорные, пресные, гидрокарбонатные, реже хлоридно-натриевые, иногда минерализованные вследствие проникновения глубинных вод.

В артезианском бассейне выделяются водоносные комплексы, приуроченные к породам от палеозойского до четвертичного возраста. Породы четвертичного и позднеплиоценового возрастов представлены слабо сцементированными песчаниками, аргиллитоглинистыми отложениями с прослоями алевролитов и конгломератов. Породы, древнее позднего плиоцена, имеют скальный облик и сложены плотными алевролитами, песчаниками, метаморфическими сланцами,

аргиллитами, туфами и пр. Породы сильно трещиноваты, смяты в складки, разбиты разломами различной ориентировки.

Связь между отдельными водоносными горизонтами не прослеживается. На глубинах более 300–400 м развиты напорные воды, уровень которых в пониженных частях рельефа часто превышает дневную поверхность. Воды зон замедленного обмена характеризуются повышенной минерализацией, усиливающейся с глубиной и достигающей 32–33 г/дм³. По составу эти воды хлоридно-натриевые. Сопутствующие газы в основном углекисло-метанового состава.

В пределах южной части Центрально-Сахалинского разлома, скважинами № 5-Кл, 8-Кл, 16, 17, 22, 33 вскрыты водоносные горизонты и комплексы в толще глинистых песчаников маруямской свиты плиоцен-среднемиоценового возраста. Скважины вскрывают напорные воды на глубинах до 600 м. Воды, в основном, средней минерализации (10–30 г/дм³) хлоридно-натриевые, но встречаются и низкоминерализованные воды (скважина № 5-Кл).

Высокоминерализованные воды вскрываются только на отдельных участках выхода на поверхность основной зоны глубинных нарушений ЦСР. В частности, в 20 км от г. Южно-Сахалинск, в долине р. Синегорки у подножия восточных отрогов Западно-Сахалинского хребта и зоне его перехода в обширную Сусунайскую депрессию к поверхности поднимаются высокоминерализованные воды (до 25 г/дм³). По составу синегорские воды являются гидрокарбонатно-хлоридными натриевыми, обогащенными мышьяковистой и кремнистой кислотами, характерно повышенное содержание ортоборной кислоты, метакремниевой кислоты, рН – 6.1–6.7, температура – от +8.5°C до +10°C, минерализация – 17–25 г/дм³. По газовому составу воды углекислые (СО₂ – 1.2–2.5 г/дм³), с примесью метана, азота и мышьяковистого водорода (0,0001 %) [18]. Глубина эксплуатационной скважины на участке «Северный -1» – 118 м, производительность – 3.4 м³/сутки [21].

По данным ряда исследователей [4, 18], изотопный состав синегорских минеральных вод является следствием длительных метаморфических преобразований захороненных морских вод при взаимодействии с породами силикатного состава.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 м. Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) не фильтровались и отбирались в стеклянную посуду. Водные пробы были проанализированы на макро- и микроэлементы в аккредитован-

Таблица 1. Химический состав изученных вод.

№	Источник/год опробования	M г/дм ³	T. °C	pH	Eh mV	C _{орг} ³ мг/дм ³	мг/дм ³						Si			
							Na ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	NH ₄	Cl ⁻		SO ₄ ⁻²	CO ₂	HCO ₃ ⁻
Поверхностные воды																
1	Пресный ручей/2011	0.05	9.0	6.5	н.о.	н.о.	7.29	3.88	1.01	1.24	0.66	4.27	5.51	н.о.	24.6	0.05
2	р. Суоя/2014	0.18	14.2	7.6	166	н.о.	33.9	14.1	2.36	0.78	н.п.	11.6	16.8	н.о.	98	0.5
Пресные подземные воды																
3	№ 5/2011	0.38	9.6	8.4	н.о.	н.о.	106	6.06	0.26	0.86	0.22	47.9	0.38	н.о.	199.3	0.05
4	№ 8-Кл-2/2011	0.41	10.2	7.7	+64	н.о.	70.5	21.85	1.51	12.3	0.27	14.5	1.04	н.о.	277	0.05
5	№ 8-Кл-2/2013	0.47	5	7.8	н.о.	н.о.	94.5	17.09	5.28	17.84	3	63.4	2.55	н.о.	253	1.81
6	№ 8-Кл-2/2014	0.50	9.5	7.7	+63	н.о.	143	13	1.46	20.2	3.83	65.2	1.02	н.о.	268	0.41
Минеральные воды																
7	Скв 8-Кл-1/2011	10.5	10.1	8.8	+45	2.9	3217	866	8.2	9.02	9.6	5910	0.5	5.2	140	1.0
8	Скв 8-Кл-1/2013	10.2	10	8.3	н.о.	н.о.	2794	888	5.28	17.8	18.9	6210	13.7	4.8	148	0.01
9	Скв 8-Кл-1/2014	11.7	9.2	8.4	+56	2.7	3420	986	3.98	5.78	13.2	6860	9.8	4.8	124	0.02
10	Скв № 17/2013	17.6	10.8	6.5	-58	27.2	5659	209	114	37	70	6566	0.5	439	4392	24.3
11	Скв № 18/2013	17.3	8.6	6.2	н.о.	н.о.	4528	188	124	53	102	6753	7.2	н.о.	5587	25.4
12	Скв № 16/2011	23.1	9.6	7.4	-69	107.2	6921	270	182	29	42.5	6073	68	681	9546	26.2
13	Скв № 16/2013	21.3	9.1	6.3	н.о.	н.о.	5612	232	208	53	95.4	6092	60	н.о.	8784	30.5
14	Скв № 22/2014	19.3	10.3	7.1	-60	н.о.	6978	245	211	59.7	98.3	6390	68.2	598	10547	30.0
15	Скв № 33/2014	18.9	9.6	7.0	-69	н.о.	6984	274	228	65.9	97	6546	83.6	954	10114	31.7
Водная компонента Южно-Сахалинского грязевого вулкана																
16	1 сальза/2013	15.8	5.1	8.3	-25	н.о.	4810	44	100	39.5	0.5	3635	93	н.о.	7076	8.3
17	2 сальза/2013	26.2	5.1	8.3	-25	н.о.	7774	53.5	260	30.5	0.5	4544	469	н.о.	13139	3.2

Таблица 1. (Продолжение).

№	Источник/год опробования	F	Li	Fe	Al	Ba	Mn	As	Sr	I	Br	B	Ni	Zn	Rb	Hg
		мг/дм ³														
Поверхностные воды																
1	Пресный ручей/2011	н.п.	0.002	0.49	0.36	0.022	0.13	н.п.	0.05	н.о.	н.о.	0.01	0.012	0.018	0.001	н.о.
2	р. Суеуя/2014	0.18	0.01	0.6	0.008	0.028	0.01	0.015	0.12		н.о.	н.о.	0.001	0.002	0.0007	н.о.
Пресные подземные воды																
3	№ 5/2011	н.о.	0.006	0.2	н.п.	н.п.	0.01	0.0007	0.01	н.о.	0.08	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
4	№ 8-Кл-2/2011	н.п.	0.007	0.3	0.06	0.11	0.3	0.0001	0.5	н.о.	0.01	0.21	0.008	0.007	0.007	н.о.
5	№ 8-Кл-2/2013	н.п.	0.007	0.16	0.01	0.10	0.17	0.0001	0.35	н.о.	0.07	0.93	0.006	0.005	0.01	н.о.
6	№ 8-Кл-2/2014	0.35	0.01	0.3	0.007	0.06	0.02	0.0001	0.18	н.о.	0.03	0.31	0.001	0.007	0.005	н.о.
Минеральные воды																
7	Скв 8-Кл-1/2011	0.4	1.0	13.9	0.01	6.1	0.13	0.0001	18.1	10.2	11.3	35	0.002	0.003	н.о.	0.114
8	Скв 8-Кл-1/2013	0.8	0.2	6	0.015	7.6	0.13	0.0001	29.8	7.5	9.18	37.1	0.01	0.009	н.о.	н.о.
9	Скв 8-Кл-1/2014	0.6	0.6	9	0.019	4.5	0.07	0.0001	14.6	10.2	21.6	19.5	0.002	0.003	0.004	н.о.
10	Скв № 17/2013	н.п.	11.1	1.6	0.01	0.4	0.05	6.2	0.09	14	14.4	394	н.п.	н.п.	н.о.	0.161
11	Скв № 18/2013	н.п.	4.8	1.6	0.01	0.5	0.05	9.7	8.96	1.6	13.3	423	0.01	0.02	н.о.	н.о.
12	Скв № 16/2011	н.п.	10.4	4.0	0.04	0.3	0.05	9.0	11.2	12.4	10.6	587	0.05	2.3	н.о.	0.132
13	Скв № 16/2013	н.п.	5.8	0.07	0.008	0.3	0.08	59.5	18.3	3	9.02	528	0.04	0.6	н.о.	н.о.
14	Скв № 22/2014	н.п.	9.41	8.4	0.05	1.6	0.1	52.3	23.7	10.1	18.8	487	н.п.	0.021	0.05	н.о.
15	Скв № 33/2014	н.п.	9.28	8.7	0.02	1.9	0.08	45.4	22.6	9.4	21	496	н.п.	0.015	0.04	н.о.
Водная компонента Южно-Сахалинского грязевого вулкана																
16	1 сальза/2013	н.о.	н.о.	0.05	н.п.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.02	0.2	258	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
17	2 сальза/2013	н.о.	н.о.	1.48	н.п.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.02	0.05	345	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. н.о. – не определялось, н.п. – ниже предела обнаружения.

ных лабораториях Приморского Центра локального элементного и изотопного анализа» ДВГИ ДВО РАН и Центральной химической лаборатории «Приморгеологии». Анализ проб методом ионной хроматографии выполнен Г.А. Бахаревой и О.В. Сухановой на хроматографе LC-20 (Shimadzu, Япония). Определение микроэлементов выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США), аналитики: Горбач Г.И., Ткалина Е.А., Хуркало Н.В.

Определение стабильных изотопов проводилось в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Для сравнительных оценок использовано соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ относительно водного стандарта SMOW (standard mean ocean water) – среднего значения в морской воде. Измерение содержания трития было выполнено в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН Горячевым В.А. Для измерения использовался β -счетчик на низкофоновом жидкостинтиллиационном спектрометре QUANTULUS-1220 с предварительным электролитическим обогащением. Обогащение выполнялось в две стадии, для чего использовались 12 электролизеров первой и 15 электролизеров второй ступени. Предварительное двухступенчатое обогащение на электролизной установке позволило существенно снизить предел обнаружения трития до 0.03 ТЕ.

Пробирки для отбора газа были трижды промыты гелием и вакуумизированы в лаборатории. Образцы газа были отобраны непосредственно на проявлениях из напущенного поверх воды газа. Анализ концентраций метана производился на газовом хроматографе с детектором ионизации пламени (GC FID). Изотопные определения были выполнены И.В. Брагиным на масс-спектрометре MAT-253 без прекоцентрирования с использованием газового хроматографа Trace-GC в университете г. Саппоро (Япония). Погрешность в определении ^{13}C составила менее 0.5‰, для ^2H – менее 1‰.

Скважины были обследованы с помощью автоматических регистраторов минерализации, температуры и уровня фирмы Solinst. Установлена их глубина и получены графики изменения минерализации в стационарных условиях водоносного горизонта. Проведены измерения объемной активности радона-222 в скважинных газах с помощью сейсмической радоновой станции СРС-05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимия флюидов

Объектами изучения являлись скважины Синегорского месторождения углекислых минеральных вод и центральные грифоны Южно-Сахалинского

грязевого вулкана, поверхностные воды р. Сусуи и ручьи на ее водосборе (рис. 1, табл. 1). Также были опробованы скважины, находящиеся за пределами водосборной площади, где расположен этот объект, и флюиды Пугачевского грязевого вулкана. На треугольной диаграмме (рис. 2) показано соотношение основных катионов и анионов в изученных типах вод.

Пресные подземные воды территории охарактеризованы по данным, полученным из скважин 8-Кл-2 и № 5-Кл. Несмотря на пространственную удаленность скважин друг от друга (более 3-х км), их воды характеризуются сходным гидрокарбонатно-хлоридным натриевым составом, минерализацией 0.2–0.3 г/дм³, температурой 12.2–14.1 °С, pH=7.7–8.4, Eh=54–63 mV. Для пресных подземных вод района характерны низкие содержания Ca (6–17 мг/дм³), Mg (0.26–0.92 мг/дм³) и K (0.86–9.4 мг/дм³). На фоне прочих низких значений наибольшими концентрациями характеризуются следующие микроэлементы: Br – 0.01–0.08 мг/дм³, Li – 0.003–0.006 мг/дм³, Sr – 0.3–0.02 мг/дм³, Pb – 0.01–0.04 мг/дм³.

Минеральные воды Синегорского месторождения были изучены по скважинам 8-Кл-1, 16, 17, 18, 22 и 33 (табл. 1). Ниже приведена краткая характеристика изученных объектов.

Скважина 8-Кл-1 пробурена в непосредственной близости от скважины 8-Кл-2 при поисково-разведочных работах на Синегорском месторождении углекислых минеральных вод. Однако на этом участке месторождения были встречены азотно-метановые минеральные воды. Воды – хлоридные кальциево-натриевые (табл. 1). По данным гидрогеологических отчетов, скважина имела глубину 500 м. Уровень воды в скважине устанавливается на отметке +0.5 м. Значения электропроводности (ЕС) изменяются от 12969 $\mu\text{S}/\text{cm}$ на изливе, до 13328 $\mu\text{S}/\text{cm}$ на глубине 36 м. Минерализация вод одна из самых низких в пределах месторождения – от 10.5 до 11.7 г/дм³. Исследование скважины на предмет поступления в нее пресных подземных вод из затрубного пространства, проведенное с помощью автоматических датчиков-регистраторов температуры и электропроводности, показали отсутствие таких процессов. На классификационной диаграмме (рис. 2) фигуративные точки ложатся в области, характерные для вод морского генезиса (соотношение Na/Cl близко к морскому – 0.54, низкие концентрации HCO_3). В свою очередь, соотношения Cl/Br, Ca/SO₄, Ca/Mg отличаются от этих величин в морской воде. Содержание I, Br и V указывают на взаимодействие воды с осадочными породами морского генезиса. В отличие от центральных скважин Синегорского месторождения, здесь не было встречено

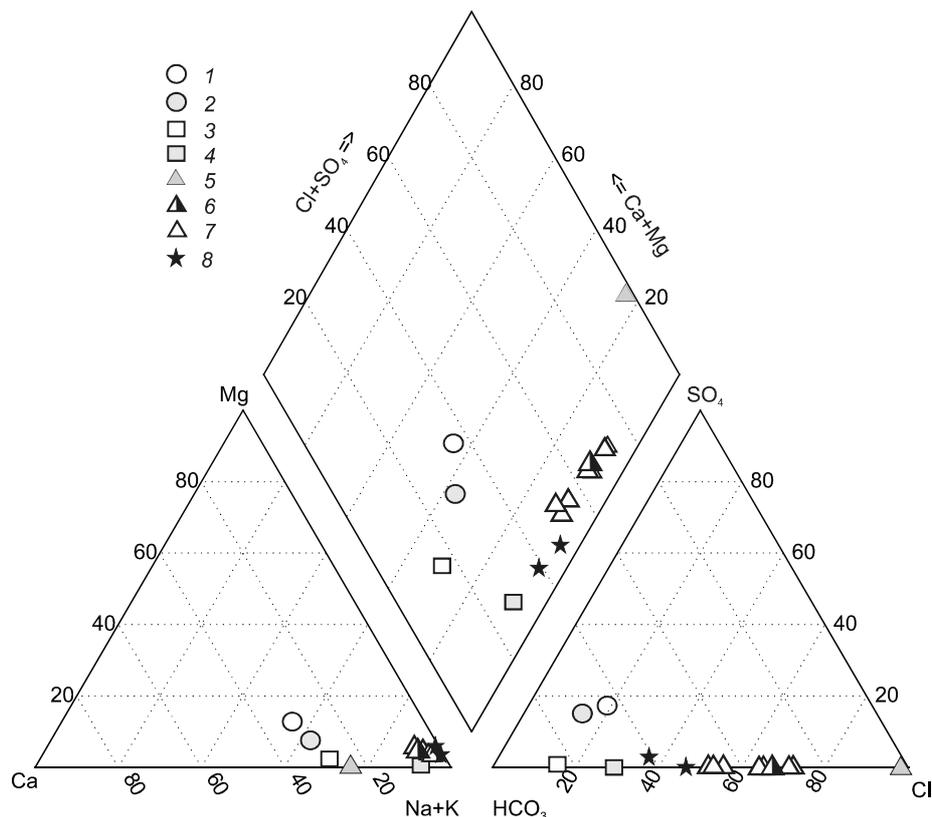


Рис. 2. Классификационная диаграмма изученных вод.

1 – ручей на водосборе р. Сусуя; 2 – р. Сусуя; 3 – пресная подземная вода в пределах месторождения (скв. 8-Кл-2); 4 – артезианские пресные подземные воды за пределами месторождения (скв. № 5-Кл); 5 – азотно-метановые минеральные воды (скв. 8-Кл-1); 6 – азотно-углекисло-метановые воды (скв. № 18); 7 – углекислые воды (скважины № 16, 17, 22, 33); 8 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан.

но аномальных концентраций мышьяка. Генетически эти воды являются смешанными и подвергнувшимися значительным изменениям из-за катионного обмена, обычно Na из раствора на Ca или Mg из пород. Таким образом, основными факторами, влияющими на формирование данного типа вод, являются процессы взаимодействия воды с породами морского генезиса, содержащими органическое вещество.

В 450 м юго-западнее скважины 8-Кл-1 находятся скважины 18 и 17. Вода обеих скважин высокоминерализованная ($M = 17.3-17.6 \text{ г/дм}^3$), йод-бромная гидрокарбонатно-хлоридная натриевая ($Cl^- - 72$; $HCO_3^- - 28 \text{ мг-экв\%, } Na^+ - 91 \text{ мг-экв \%}$), борная, кремнистая, с органическими веществами. Основное различие скважин кроется в газовом составе.

Скважина 16 находится в 150 м юго-западнее скважины 17. Глубина скважины 118 м. Вода имеет самую высокую минерализацию среди опробованных скважин – 23.1 г/дм^3 . По составу – гидрокарбонатно-хлоридная натриевая борная, бромная, йодная, мы-

шьяковистая, аммонийная, кремнистая, с органическими веществами, нейтральная ($pH = 7.38$, $Eh = -69 \text{ мВ}$), холодная ($T = +9.6^\circ\text{C}$), углекислая (содержание свободной $CO_2 - 98 \text{ об.\%}$). Повышенные значения O_2 (72.3 мг/дм^3) и $C_{\text{орг}}$ (107.2 мг/дм^3) указывают на процессы преобразования органического вещества осадочных пород.

Между скважинами 16 и 17 располагаются скважины 33 и 22. По химическому составу воды скважин схожи: гидрокарбонатно-хлоридные натриевая борная, бромная, йодная, мышьяковистая, аммонийная, кремнистая. Скважина 22 имеет оголовок с краном, что не позволило получить данные о глубине скважины и ее состоянии. Проба была отобрана через кран. Отметим, что свободного газа из скважины поступает намного больше, чем воды. Поступление воды контролируется явлением газлифта. Скважина 33 имеет глубину 76 м. Электропроводимость на этой глубине является максимальной и составляет $18904 \text{ }\mu\text{S/cm}$, а температура – 10.8°C . Подток пресных вод в скважи-

Таблица 2. Химический состав сопутствующих газов и их изотопные характеристики .

Компоненты	Ед. измер.	Скважины				Пугачевский грязевой вулкан	Южно-Сахалинский грязевой вулкан
		№8-Кл-1	№16	№17	№18		
N ₂		10.9	1.08	5.6	13.7	3.4	2.32
O ₂		0.89	0.2	0.32	0.7	0.5	0.28
CO ₂	Об. %	0.01	98.26	81.59	48.71	37.7	81.12
CH ₄		87.17	0.45	12.97	36.6	51.9	16.1
C ₂ H ₆		1	0.003	0.04	0.16	0.009	0.1
$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$		-27.5	н.о.	н.о.	н.о.	-59.4	-28.1
$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$	‰ VPDB	-30.6	н.о.	-6.03	н.о.	-15.3	-3.3
$\delta^2\text{H}_{(\text{CH}_4)}$		-84.2	н.о.	н.о.	н.о.	-264	-72.3

Примечание. н.о. – не определялось.

ну фиксируется, начиная с глубины 20 м от поверхности, где температура составляет уже 10.1°C и уменьшается на изливе до 9.6°C. При этом также падает электропроводность, минимальные значения фиксируются на глубине 15 м – 16525 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Изучив химический состав подземных вод Синегорского месторождения, можно констатировать, что одним из главных критериев, обуславливающим минерализацию вод, является влияние сопутствующего углекислого газа. Это активизирует процессы выщелачивания элементов из горных пород, pH становится нейтральной, а содержания микроэлементов растут. В результате такого взаимодействия седиментационные Na-Cl воды морского генезиса, к которым наиболее близки воды скважины 8-Кл-1, эволюционируют в направлении Na-HCO₃ вод (рис. 2).

На Южно-Сахалинском грязевом вулкане были изучены водные вытяжки, сухой остаток грязи и газовый состав двух основных грифонов. Грязевой раствор (отжим) является высокоминерализованным, хлоридно-гидрокарбонатным натриевым, борным, с ортоборной кислотой (H₃BO₃ – 1454 мг/дм³), с щелочной реакцией среды (pH – 8.34, Eh = -25 mV). Химический состав грязевого отжима (водной компоненты грязевой смеси) представлен в таблице 1, изотопный состав в таблице 2.

Твердая часть флюида (пелоид) характеризуется следующими параметрами: pH = 7.4, влажность –

49.2 %, CaCO₃ – 0.85 %, MgCO₃ – 0.64 %, SiO₂ – 0.4 %, Fe₂O₃ – 0.8 %, Al₂O₃ – 0.65 %. Содержание органического вещества – 0.64 %. Отмечаются повышенные содержания, мг/кг: ртути (0.013), марганца (415.3), кобальта (11.04), кадмия (0.025); цинка (93.5), меди (41.44), свинца (15.37). Повышенные содержания аммония и C_{орг} являются показателями процессов преобразования органического вещества осадочных пород.

Если принять гипотезу о едином источнике водных растворов ЮСГВ и Синегорского месторождения углекислых вод, то можно проследить преобразование состава минеральных вод от нижних горизонтов (синегорские воды) до верхних (ЮСГВ). Из химических анализов видно, что в грязевулканической системе, по сравнению с синегорскими водами, на фоне возрастания концентраций растворенной углекислоты (HCO₃) происходит снижение концентраций наиболее стабильных в растворе ионов хлора, брома и йода, что указывает на разбавление исходных Cl-Na вод водами содового (HCO₃-Na) типа. Те же процессы характерны и для грязевых вулканов Тамани и Грузии [12].

Нанесенные на диаграмму Гиггенбаха [30] (рис. 3) данные показывают, что все подземные флюиды, за исключением пресных подземных вод скважины № 8-Кл-2, находятся в равновесии с водовмещающими породами. При этом углекислые воды Синегорского месторождения и флюид ЮСГВ формируются

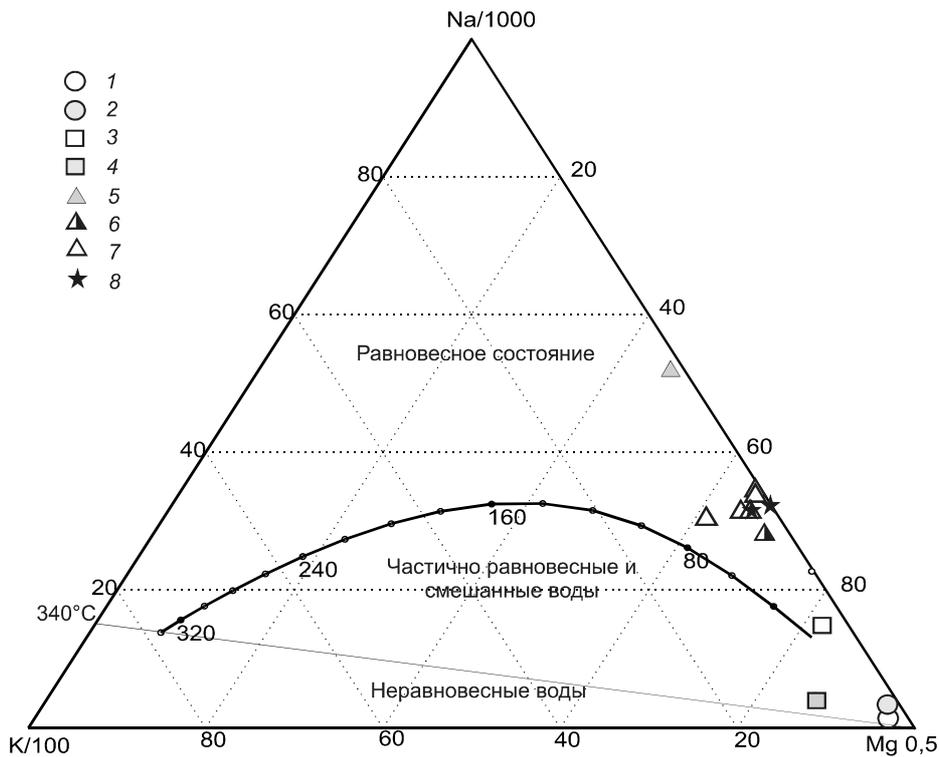


Рис. 3 К-Na-Mg диаграмма Гигенбаха [30].

Условные обозначения см. на рис. 2.

в одинаковых условиях. При оценке с помощью K/Na геотермометров равновесные температуры формирования вод показали значения от 36 до 88 °С.

Измеренные значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) позволили установить существование трех типов геохимических обстановок [11]. Восстановительная обстановка (Eh < 0 mV) характерна для месторождения углекислых минеральных вод и флюидов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (табл. 1). Окислительная (Eh > 150 mV) характерна для поверхностных вод, а пресные подземные воды характеризуются переходной зоной (Eh = 0–150 mV). Метановые минеральные воды также характеризуются переходной обстановкой.

Характер окислительно-восстановительной обстановки, а также рН среды оказывает влияние на поведение редкоземельных элементов в различных типах вод. В последнее время изучению редкоземельных элементов (РЗЭ) как индикаторов различных гидрогеологических и геохимических процессов уделяется огромное внимание во всем мире [23, 28, 29, 32]. С помощью изучения РЗЭ в водах была сделана попытка установить источник водной компоненты исследуемых объектов. Рассчитанные Элдерфельдом

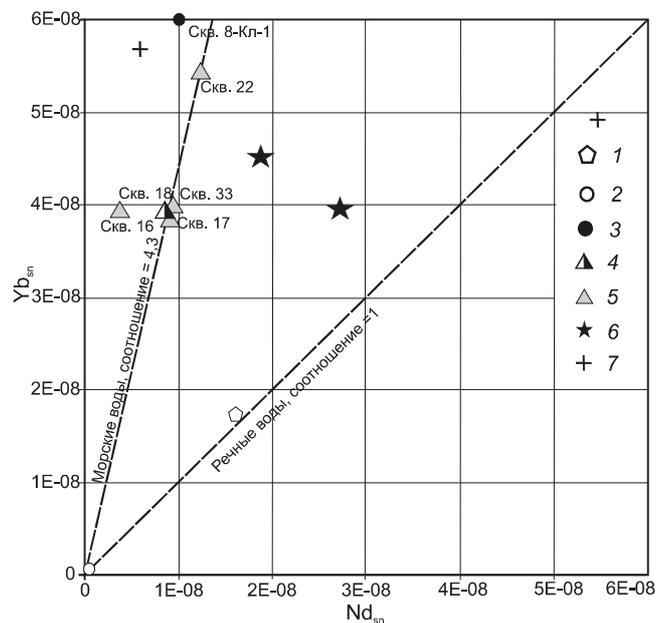


Рис. 4. Соотношения Nd-Yb, нормализованные к североамериканскому сланцу (NASC), характеризующие генезис вод.

1 – р. Сусуя; 2 – пресная подземная вода в пределах месторождения (сква. 8-Кл-2); 3 – азотно-метановые минеральные воды (сква. 8-Кл-1); 4 – азотно-углекисло-метановые воды (сква. № 18); 5 – углекислые воды (скважины № 16, 17, 22, 33); 6 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан; 7 – современные морские воды прибрежной части залива Невельского.

[28] нормализованные соотношения Yb/Nd показывают, что в речных водах соотношение легких и тяжелых РЗЭ близко к 1, в то время как морские воды характеризуются соотношением, равным 4.3. Результаты наших исследований наглядно показывают, что взаимодействие воды с породами морского генезиса является ведущим процессом формирования химического состава углекислых минеральных вод Синегорского месторождения (рис. 4). Воды грязевого вулкана характеризуются заметным опреснением, что может объясняться фракционированием РЗЭ в грязевом растворе при подъеме к поверхности.

Изотопные характеристики флюидов

В любой из гипотез формирования грязевого вулканизма ключевая роль воды доказана многими исследователями [12, 18]. Изучение изотопных соотношений кислорода и водорода грязевулканических и сопутствующих вод может дать ценную информацию об условиях и механизмах формирования грязевых вулканов.

Результаты определения содержаний дейтерия и ^{18}O и представлены в таблице 3 и на рис. 5. Приведенные данные показывают, что воды р. Сусуя, пресные подземные воды скважины № 5-Кл, воды ручьев на территории санатория, а также воды, распространенные по окраинам Пугачевского грязевого вулкана характеризуются довольно близкими значениями по

содержанию изотопов дейтерия и кислорода и имеют атмосферный генезис.

К водам, формирующимся в результате смешения вод атмосферного генезиса с метаморфизованными водами нижележащих напорных горизонтов, относятся пресные подземные воды скважины 8-Кл-2, что отражается на изотопном составе этих вод (рис. 5). В свою очередь, содержание трития в воде скважины 8-Кл-2 характерно для поверхностных вод (11.1 ТЕ) [19, 20] и также является индикатором смешения.

Метаморфические воды представлены азотно-метановыми минеральными водами скважины 8-Кл-1. Существует несколько гипотез происхождения изотопного состава этих вод, общим для которых, является изначально морской источник воды: (1) формирование происходит на большой глубине, при температуре 200–280°C [18]; (2) обогащение кислородом -18 объясняется обменными процессами с силикатными породами при агрессивном воздействии на них углекислоты [4]; (3) формирование обусловлено процессами выпаривания подземных вод [27]. В каждой гипотезе есть свои недостатки: это и низкие значения температуры вод (7–10°C), и преимущественно азотно-метановый газовый состав (табл. 2) и отсутствие условий для выпаривания. Нам кажется бесспорным, что седиментационные воды морского генезиса в прошлом испытывали геотермическую нагрузку. Однако нахождение холодных вод, уникального изотоп-

Таблица 3. Изотопный состав изученных вод.

Источник опробования	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	^3H
	% SMOW		ТЕ
Поверхностные воды			
р. Сусуя	-11.5	-79.5	8.3
Пресный ручей рядом со скважиной № 8-Кл-1	-11.6	-85.3	н.о.
Морская вода прибрежной зоны залива Невельского	-2.9	-18.1	н.о.
Скважины			
№5	-12.8	-93.3	1
№8-Кл-1	2.6	-18.2	2.1
	1.6	-24.2	
№ 8-КЛ-2	-1.6	-36.9	11.1
	-5.1	-52.7	
№18	4.6	-19.9	н.о.
№17	5.1	-18.5	н.о.
№16	5.7	-18.3	н.о.
Грязевые вулканы			
Южно-Сахалинский грязевой вулкан	5.1	-23.7	н.о.

Примечание. н.о. – не определялось.

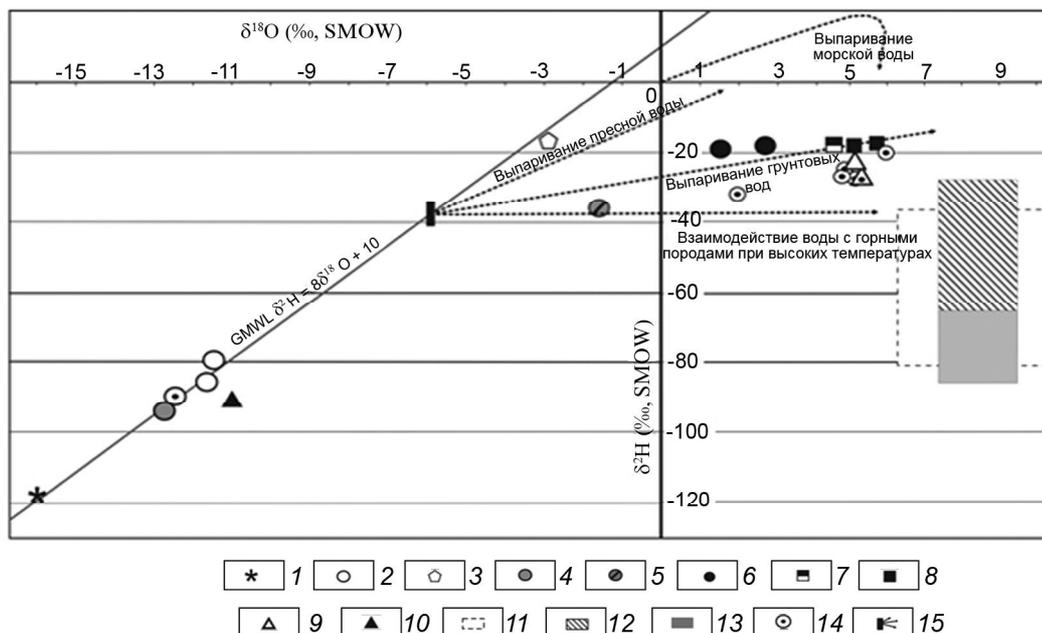


Рис. 5. Соотношение величин $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в различных типах вод в пределах Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения.

1 – метеорные воды о. Сахалин [4]; 2 – поверхностные воды (р. Сусуя, ручей); 3 – морские прибрежные воды (Залив Невельского); 4 – артезианские пресные подземные воды за пределами месторождения (скв. № 5-Кл); 5 – пресная подземная вода в пределах месторождения (скв. 8-Кл-2); 6 – азотно-метановые минеральные воды (скв. 8-Кл-1); 7 – азотно-углекисло-метановые воды (скв. № 18); 8 – углекислые воды (скважины № 16, 17); 9 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан; 10 – Пугачевский грязевой вулкан; 11 – магматические воды [33]; 12 – ювенильные воды [3, 4, 32]; 13 – ювенильные воды [35]; 14 – данные по водам Синегорского месторождения из работы [17]; 15 – тренды, показывающие изменения изотопного состава воды под влиянием различных процессов [26].

ного состава в зоне гипергенеза (10–500 м) позволяет предположить, что изменение геологических условий (например, в следствии сейсмических процессов) могло привести к снижению влияния геотермального резервуара (вплоть до полного охлаждения), а благодаря специфическим гидрогеологическим условиям, воды при этом остались запечатанными в замкнутой системе и сохранили свой изотопный состав.

По изотопным соотношениям воды центральной части Синегорского месторождения и ЮСГВ относятся к сильнометаморфизованным водам (рис. 5). Минеральные воды центральной части Синегорского месторождения (скважины № 16, 17, 18, 599, 963) характеризуются небольшим диапазоном значений: $\delta^{18}\text{O}$ – от +2.6 до +5.7 ‰ и δD от -18.2 до -18.5 ‰. Проба из центральной сальзы Южно-Сахалинского вулкана по своим характеристикам соответствует изученным минеральным водам, но немного «легче» по водороду. Полученные изотопные данные схожи с данными по изотопным составам грязевулканических вод Западного Туркменистана и Азербайджана [18], а также Таманского полуострова [12]. Отмеченное ранее [18]

сходство изотопных характеристик грязевулканических и минеральных вод района указывает на единый процесс, контролирующий их изотопный состав.

Обобщение данных по изотопии вод подтверждает сделанные ранее выводы [4, 18] о том, что подземные воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения минеральных вод формируются в результате метаморфизма седиментационных вод морского генезиса. При восхождении к поверхности захороненные морские воды (Cl-Na типа) подвергаются фракционированию (испарению, конденсации воды более низкой минерализации), изотопно-кислородному обмену (с сохранением повышенного содержания $\delta^{18}\text{O}$ и дейтерия ($\delta^2\text{H} > -30$ ‰)) и разбавлению метеорными водами (смена на $\text{HCO}_3\text{-Na}$ тип, появление трития). Смена гидрохимического типа также проявлена во взаимоотношениях изотопного и химического состава вод, где с уменьшением величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD происходит снижение концентраций галогенов Cl, Br, I и увеличение HCO_3 .

Ю.Б. Селецкий считает [18], что наблюдаемое содержание ^{18}O в минеральных водах Синегорского

месторождения ($\delta^{18}\text{O} = 1.9\text{--}6\text{ ‰}$) характерно для седиментационных вод, находящихся во взаимодействии с терригенными породами, сформированными в морских условиях. При этом по изотопным оценкам температура резервуара составляет $200\text{--}280^\circ\text{C}$. Соответственно геотермическим исследованиям [2], такие температуры в Синегорском разрезе могут существовать в интервале глубин $4.1\text{--}5.6$ км, то есть в толще пород позднемелового возраста. Однако исходный изотопный состав воды этого палеобассейна не известен.

Сходство изотопных данных, глубин и температур формирования флюидов позволяет нам провести аналогии с моделями формирования изотопного состава грязевулканических вод Таманского полуострова, подробно описанными В.Ю. Лаврушиным [12]. В свою очередь, решение вопроса о низких температурах ($7\text{--}10^\circ\text{C}$) минеральных вод, выходящих на поверхность, также будет зависеть от принимаемой модели формирования грязевулканической системы. В данной работе мы не обсуждаем вопросы формирования грязевого вулканизма, а констатируем сходство минеральных вод Синегорского месторождения и грязевулканических вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, что может указывать на их единый источник.

Изотопия и химический состав газа

Изученные подземные флюиды имеют в своем составе сопутствующий газ в виде смеси CO_2 , N_2 , CH_4 в различных пропорциях (табл. 2). В свободных газах Южно-Сахалинского грязевого вулкана содержания CO_2 варьируют от 59 до 81 об.% и CH_4 – 34 об.%. Свободные газы из скважины центральной части Синегорского месторождения содержат 81–98 об.% CO_2 и от 0.45 до 13 об.% метана. На окраинных частях Синегорского месторождения наблюдается обратная картина: содержание CH_4 увеличивается до 87–95 об.%, а углекислый газ практически отсутствует CO_2 (0.01 об.%), 5–10 об.% занимает азот. Интересный азотно-углекисло-метановый газовый состав имеет скважина № 18 (табл. 2). Вероятнее всего, это связано с ее расположением в переходной зоне между участками углекислых и азотно-метановых вод. Значения объемной активности Rn-222, выделяющегося с газами из воды, варьируют от 1420 до 4900 Бк/м³ и зависят от объемов газа, выделяющегося в процессе дегазации. Измерения объемной активности (ОА) подпочвенного радона показали низкие значения – 64 Бк/м³.

Измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа Синегорского месторождения и Южно-Сахалинского грязевого вулкана указывают на его мантийный генезис. В то же время $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа Пугачевского грязевого вулкана и вод скважины 8-Кл-1 Синегор-

ского месторождения указывает на его органическое происхождение (табл. 2).

Существуют несколько точек зрения на происхождение природного метана. Первая – метан образуется за счет продукции бактерий, при этом он содержит больше легкого изотопа углерода ^{12}C , и $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-70\text{...}-110\text{ ‰}$. Вторая – в процессе термогенного образования из органического вещества осадочных отложений, при этом $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-30\text{...}-40\text{ ‰}$ [15]. Предшествующими работами показано, что метан Южно-Сахалинского грязевого вулкана имеет термогенное происхождение [25], полученные нами данные имеют очень близкие значения как по $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, так и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$. Измеренные значения изотопа углерода-13 в газах азотно-метановых вод Синегорского месторождения показывают, что метан характеризуется значениями, сходными с таковыми метана грязевого вулкана (табл. 2). При этом CO_2 (0.001–0.2 об.%) имеет органическое происхождение. В то же время, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ из скважин Синегорского месторождения, вскрывающих углекислые воды, показывает мантийные характеристики. Характеристики $\delta^{13}\text{C}$ метана угленосных толщ Сахалина (на примере шахт Ударновская и Углегорская) показывают, что это газы катагенетического происхождения, возникающие в результате преобразования углистого органического вещества, заключенного в осадочных породах ($\delta^{13}\text{C}$ метана – от -55‰ до -35‰) [25]. Однако по мнению многих ученых, изотопный состав углерода метана не полностью отражает генезис метана [12, 15]. Более надежные результаты могут дать определения $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ [37], значения которого зависят от того, участвовал ли водород в бактериальном цикле или нет. В первом случае значения $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ будут ниже -150 ‰ (морской бактериальный метан) или -240 ‰ (бактериальный метан континентальных отложений). Для термогенного и абиогенного метана значения $\delta^2\text{H}$ – от -80 до -150 ‰ [37]. Впервые для данных объектов были определены значения $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$. Полученные результаты показывают сходные характеристики метана как Южно-Сахалинского вулкана, так и участка Синегорского месторождения, характеризующегося азотно-метановым составом выделяющихся свободных газов (скв. 8-Кл-1). На диаграмме (рис. 6) показаны поля, характерные для разных генетических типов метана. Согласно данным [34], метан с подобными, достаточно высокими значениями изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^2\text{H}$ характерен для крупных месторождений природного газа (рис. 6). Подобные характеристики имеют газы месторождения Сакраменто (Калифорния) [31], приуроченного к зоне разлома Сан-Андреас. Изотопный состав метана Пугачевского грязевого вулкана показывает на смешанный биогенно-

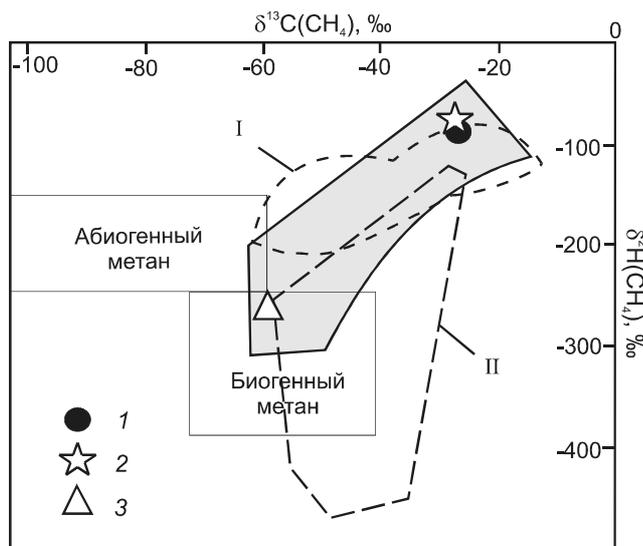


Рис. 6. $\delta^{13}\text{C}-\delta^2\text{H}$ диаграмма для классификации происхождения метана [31], с дополнениями [37]. Темная область – метан термогенного происхождения.

Пунктиром указаны области значений, характерных для крупных месторождений природного газа: I – Сакраменто (Калифорния) [31], II – газы Канадского щита [36]. 1 – азотно-метановые минеральные воды в районе Синегорского месторождения (скважина № 8-Кл-1); 2 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан; 3 – Пугачевский грязевой вулкан.

термогенный генезис. Подобные соотношения характерны для метана, приуроченного к месторождениям нефти.

В геологическом разрезе пород, слагающих блок Синегорского месторождения, на котором вскрыты азотно-метановые воды, присутствуют угольные отложения. Таким образом, существует вероятность, что метан на данном участке, при определенных условиях осадконакопления, может иметь катагенетическое происхождение. Данное предположение пока не находит подтверждения ни в изотопном составе газов, ни в геохимическом составе воды. Процессы разложения органического вещества в процессе метанолиза должны отражаться в химическом составе воды. Связанные с генезисом метана анаэробные окислительно-восстановительные процессы между сульфатами и органическим веществом имеют в воде характерные тренды, выражающиеся, в первую очередь, в низких концентрациях SO_4 , Ca и Mg, а также повышении содержания HCO_3 и Ba [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома позволили установить связь между грязевым вулка-

низмом и крупным месторождением минеральных вод района. Установлено, что в зоне гипергенеза распространены как метеорные, так и метаморфизованные воды. Изучением редкоземельных элементов в водах района наглядно показано, что химический состав углекислых вод Синегорского месторождения формируется в результате взаимодействия воды с породами морского генезиса без участия современных вод. Воды грязевого вулкана характеризуются заметным опреснением, что объясняет фракционирование РЗЭ в грязевом растворе при подъеме к поверхности. Изотопные данные газовой фазы свидетельствуют в пользу мантийной природы углекислого газа и термогенной природы метана углекислых вод Синегорского месторождения и Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Для азотно-метановых вод Синегорского месторождения, также показывающих термогенную природу метана, возможен и смешанный биогенно-термогенный генезис газа, на что указывают геологические условия. Этот вопрос остается дискуссионным и ждет своего решения.

Полученные данные по химическому и изотопному составу позволяют считать, что Южно-Сахалинский грязевой вулкан и месторождение минеральных вод Синегорское имеют общий источник водной и газовой составляющей. Это позволяет предполагать связь между извержениями грязевого вулкана и изменением гидрохимических и гидродинамических характеристик Синегорских минеральных вод. Таким образом, вероятно, что мониторинг физико-химических параметров скважин Синегорского месторождения позволит прогнозировать извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 14-05-00243А, 13-05-00544А, 14-05-00171А, 14-05-31153 мол_а. Редкоземельные элементы были изучены в рамках проекта Российского научного фонда № 14-17-00415.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьев В.В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности // Вопросы формирования минеральных вод СССР. М.:ЦНИИК МВР, 1960. С. 87–103.
2. Веселов О.В., Соинов В.В. Тепловой поток Сахалина и Южных Курильских островов // Структура и вещественный состав осадочного чехла Северо-Запада Тихого океана. Южно-Сахалинск, 1997. С. 153–172. (Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого океана с Евразией; т. IV).
3. Ветштейн В.Е., Гавриш В.К., Гуцало Л.К. Изотопный состав водорода и кислорода вод в зонах глубинных разломов // Сов. геология. 1979. № 7. С. 96–104.

4. Ветштейн В.Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР // Л.: Недра, 1982. 216 с.
5. Волгин П.Ф., Исаев В.И., Косыгин В.Ю. Нефтегазоносность верхнемеловых отложений южной части Сахалина // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22, № 1. С. 61–70.
6. Геология СССР. Т. XXXIII. Остров Сахалин. Геологическое описание. М.: Недра, 1970. 432 с.
7. Гидрогеология СССР. Т. 24. Остров Сахалин. М.: Недра, 1972. 344 с.
8. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // Докл. РАН. 2011. Т. 440, № 2. С. 256–261.
9. Жаров А.Э., Кирилова Г.Л., Маргулис Л.С., Чуйко Л.С., Куделькин В.В., Варнавский В.Г., Гагаев В.В. Геология, геодинамика и перспективы нефтегазоносности осадочных бассейнов Татарского пролива / Серия «Осадочные бассейны Востока России». Владивосток, 2000. Т. 2. 220 с.
10. Жаров А.Э. Геологическое строение и мел-палеогеновая геодинамика Юго-Восточного Сахалина. Южно-Сахалинск: Кн. изд-во, 2004. 192 с.
11. Зверев В.П. Гидрогеохимия осадочного процесса. М.: Наука, 1993. 176 с.
12. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с. (Тр. Геол. Ин-та. Вып. 599).
13. Мельников О.А. Геологические формации Хоккайдо – Сахалинской складчатой области. Владивосток, 1988. 213 с.
14. Мельников О.А. Дислокации и сейсмичность южной части зоны Тымь–Поронайского взбросо-надвига // Тектоника, геодинамика, магматизм, металлогения и сейсмичность Тихоокеанского сегмента Земли. Южно-Сахалинск, 2002. С. 50–88.
15. Обжиров А.И., Гресов А.И., Шакиров Р.Б., Агеев А.А. и др. Метанопроявления и перспективы нефтегазоносности Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 2007. 167 с.
16. Опорный разрез меловых отложений Сахалина (Найбинский разрез) // Л.: Наука, 1987. 196 с.
17. Петухов О.В., Харитоновна Н.А. Тритий в поверхностных и подземных водах Приморского края // Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России: Материалы третьей региональной конференции молодых ученых. Владивосток: Дальнаука, 2010. С. 172–174.
18. Селецкий Ю.Б. Аномальный изотопный состав минеральных вод Синегорского месторождения // Отеч. геология. 1992. № 12. С. 73–77.
19. Сойфер В.Н., Горячев В.А., Вакуловский С.М., Катрич И.Ю., Тритиевые исследования природных вод в России. М.: ГЕОС, 2008. 286 с.
20. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А., Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России // Тихоокеан. геология. 2012. Т. 31, № 2. С. 75–86.
21. Челноков Г.А., Харитоновна Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2008. 165 с.
22. Челнокова Б.И. Минеральные воды Дальнего Востока / Справочник. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. 108 с.
23. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 203 с.
24. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Химический и изотопный ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $\text{D}/^1\text{H}$) состав грунтовых вод некоторых районов Приморья // Тихоокеан. геология. 2008. Т. 27, № 6. С. 57–64.
25. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. Изотопно-газогеохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря // Вестн. КРАУНЦ. НАУКИ О ЗЕМЛЕ. 2012. № 2. В. № 20. С. 100–113.
26. Aggarwal P.K., et al. Isotopes in the water cycle : past, present and future of a developing science. The Netherlands: Springer, Dordrecht, 2005. V. XVII. 381 p.
27. Craig H. Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen – 18 in natural waters // Scie. 1961. V. 133, N 3466. P. 1833–1834.
28. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 971–991.
29. Chelnokov G., Kharitonova N., Bragin I., Chudaev O. Geochemistry of mineral water and gases of the Razdolnoe Spa (Primorye, Far East of Russia) // Applied Geochemistry. 2015. V. 59. P. 147–154. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.05.001
30. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2749–2765.
31. Jenden P.D., Kaplan I.R. Origin of natural gas in the Sacramento Basin, California // Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 1989. V. 73. P. 431–453.
32. Mao X., Wang Y., Chudaev O.V., Wang X. Geochemical evidence of gas sources of CO_2 -rich cold springs from Wudalianchi, Northeast China // Jour. Earth Sci. 2009. V. 20, N 6. P. 959–971.
33. Rye R.O. The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zone deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico // Econ. Geol. 1996. V. 61, N 8. P. 1399–1427.
34. Schoell M. Multiple origins of methane in the Earth // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 1–10.
35. Sheppard S., Epstein S.D. $\text{D}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of minerals of possible mantle or lower crustal origin // Earth Planet. Sci. Lett. 1970. V. 9, N 3. P. 232–239.
36. Sherwood B.A., Fritz P., Frapce S.K., Macko S.A., Weise S.M., Welhan J.A. Methane occurrences in the Canadian Shield // Chem. Geol. 1988. V. 71. P. 223–236.
37. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chem. Geol. 1999. V. 161. P. 291–314.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

G.A. Chelnokov, R.V. Zharkov, I.V. Bragin, O.V. Veselov, N.A. Kharitonova, R.B. Shakirov

Geochemical characteristics of subterranean fluids of the southern Central Sakhalin Fault

Complex isotope geochemical researches of subterranean fluids of the Southern Sakhalin mud volcano and Sinegorsky deposit of mineral waters, localized in the southern part of the Central Sakhalin fault revealed a uniform source of a water and gas component of these objects. Data on the content and distribution of rare-earth elements show that the chemical composition of waters is caused by both lithologo-geochemical structure of the water containing rocks, and the processes of their mixture with meteoric waters. The $\delta^2\text{H}$ (CH_4) first determined in free gases of the mud volcano and the deposits of mineral waters indicate the thermogenic nature of methane. The obtained data allowed one to bring together the changes of hydrochemical and hydrodynamic characteristics of the Sinegorsky mineral waters with the eruptions of the Southern Sakhalin mud volcano.

Keywords: mud volcano, mineral carbonic acid waters, genesis, isotopes, Central Sakhalin Fault, Sakhalin Island.