

**ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД И ГИДРОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
АНТОНОВСКОГО СЕРОВОДОРОДНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА
(О. САХАЛИН)**

**Г.А. Челноков¹, И.В. Брагин^{2,1}, Н.А. Харитонова^{3,2,1}, К.Ю. Бушкарева², В.Ю. Лаврушин¹,
Р.В. Жарков⁴, Б.И. Челнокова⁵, А.А. Карабцов²**

¹ФГБУН Геологический институт РАН, Пыжевский пер. 7, Москва, 119017; e-mail: geowater@mail.ru

²ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022

³ФГБОУВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва, 119991

⁴ФГБУН Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки 1Б, г. Южно-Сахалинск, 693022

⁵Научно-исследовательский институт медицинской климатологии и восстановительного лечения, Владивостокский филиал ФГБУН «Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания», ул. Русская 73-г, Владивосток, 690105

Поступила в редакцию 31 октября 2019 г.

В статье приведены оригинальные данные по изотопно-химическому составу минеральных источников, холодных подземных и поверхностных вод, а также гидрогенных образований Антоновского проявления сероводородных минеральных вод (побережье Татарского пролива, о. Сахалин). Впервые получены данные о содержании в подземных и поверхностных водах изотопов кислорода и водорода, объемной активности радона, а также элементов редкоземельной группы. Основываясь на данных автоматического мониторинга физических параметров минеральной воды, определены его гидрогеологические характеристики и дана оценка бальнеологических свойств. Установлено, что минеральные воды источника являются слабощелочными, гидрокарбонатно-хлоридными кальциево-натриевыми, с минерализацией до 1 г/л. По изотопным данным, генезис воды атмосферный, а время циркуляции составляет менее 60 лет. В газовом составе преобладает азот атмосферного генезиса ($\delta^{15}\text{N} = 0.0$). Высокие содержания $\text{C}_{\text{орг.}}$ = 56.6 мг/л объясняются процессами взаимодействия подземных вод с органическим веществом водовмещающих пород. При разложении органики в присутствии сульфатов и без доступа кислорода выделяется сероводород, который дает начало ряду промежуточных и стабильных соединений серы в гидрогенных осадках и бактериальных матах. Методами электронной микроскопии в донных осадках и новообразованиях минерального источника установлены элементная, сульфидная и сульфатная формы серы. Взаимодействие воды с органическим веществом пород играет заметную роль в формировании элементного состава гидрогенных и биогенных отложений Антоновского сероводородного минерального источника и их обогащения такими металлами, как Zn, Ge, As, Sr, Ba, U и Th. Характерным отличием минеральных вод является наличие ярко выраженной положительной европиевой аномалии, которая является типичной для вод, имеющих низкие значения Eh.

Ключевые слова: гидрогеохимия, минеральные воды, гидрогенные отложения, редкоземельные элементы, минералогия, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы минеральные воды Сахалинской области привлекают большое внимание в связи с планами развития островных территорий [4, 15, 22, 23]. Одним из наиболее слабо изученных типов вод на о. Сахалин являются сероводородные минеральные воды, хотя они имеют довольно широкое распростра-

нение. Выходы сероводородных минеральных вод протягиваются вдоль побережья Татарского пролива от п. Томари до г. Невельск [14, 17].

По данным геологических фондов, источники были известны местному населению еще с конца XIX века и даже использовались для приема ванн. Первое исследование минеральных вод было начато в 1953 г.

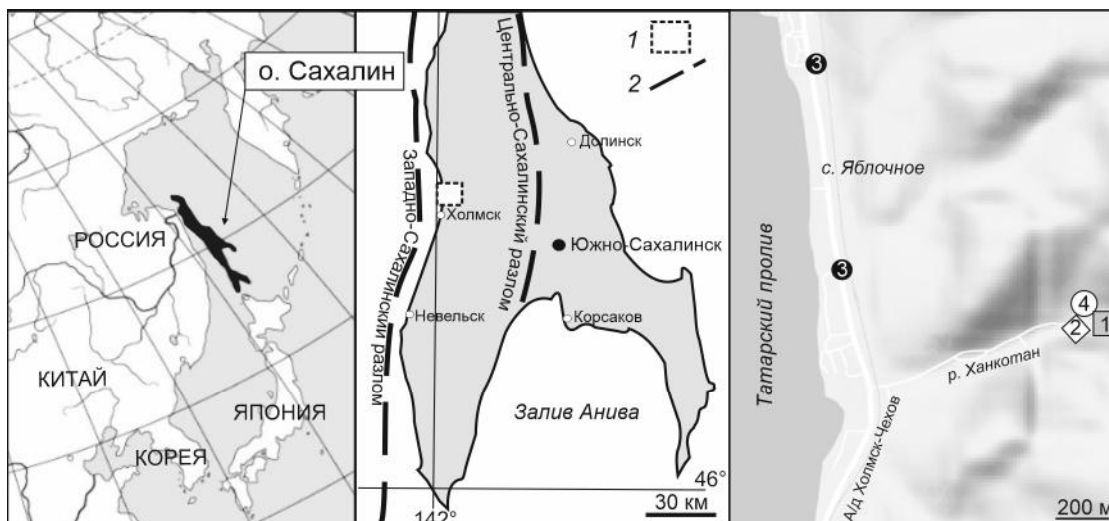


Рис. 1. Обзорная карта района исследований и расположение точек опробования.

На среднем рисунке: 1 – расположение района исследований, 2 – тектонические нарушения. На правом рисунке: 1 – р. Ханкотан, 2 – пресный подземный источник, 3 – колодцы вдоль дороги Холмск–Чехов, 4 – Антоновский минеральный источник.

в рамках оценки курортных ресурсов Сахалина и перспектив их лечебного использования. В то время было обнаружено и описано два типа вод: с высокой минерализацией – 10 и 18 г/л, и с низкой минерализацией 0.3–0.5 г/л. Описание Антоновской группы вошло в XXIV том Гидрогеологии СССР [14]. Анализ материала показал, что надежных, современных аналитических данных по данной группе вод не существует.

Целью данного исследования являлось определение гидрогеологического режима и изотопно-геохимических характеристик минеральных вод Антоновского сероводородного источника, установление минералого-геохимических особенностей гидрогенных отложений и бактериальных новообразований, формируемых при изливе минеральных вод.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Минеральные источники Антоновской группы расположены в районе с. Яблочное Холмского района, в 9 км северу от г. Холмска (рис. 1). Наиболее крупный источник находится в распадке, в правом борту ручья Ханкотан, у подножья склона и представляет собой родник, изливающий с небольшим дебитом 0.02 л/сек. Поляна заболочена. Чувствуется устойчивый запах сероводорода. Породы и растительность в месте излива покрыты бактериальными матами. Минеральные воды используются местными жителями ограниченно, для приема ванн и питья, без медицинских показаний.

С геологических позиций проявления минеральных источников локализованы в пределах апт-

палеоценового Западно-Сахалинского террейна [5]. Проявления минеральных вод приурочены к участкам проявления древнего вулканизма и преимущественно связаны с сильно трещиноватыми палеогеновыми и верхнемиоценовыми песчаниками и аргиллитами (с примесью туфогенного материала), которые смяты в брахиантиклинальные складки. С востока район ограничен отрогами Южно-Камышового хребта, входящего в систему Западно-Сахалинских гор. Формирование современной горной морфоструктуры Сахалина связывают с сахалинской фазой складчатости и орогенеза, начавшейся в конце позднего плиоцена и еще не завершённой [6]. В районе присутствуют месторождения угля, установлены признаки нефтегазоносности, в шельфовой зоне зафиксированы проявления нефти.

По гидрогеологическим условиям район находится в пределах Татарского адартезианского бассейна. Минеральные источники имеют естественные выходы на поверхность в пределах морских аккумулятивных террас и распадков небольших рек. Выходы вод тяготеют к зонам небольших тектонических нарушений. Глубина изученности разреза позволяет говорить, что водоносные горизонты сульфидных вод имеют небольшую глубину залегания – первые сотни метров, в единичных случаях они встречены на глубине 600 м. Области распространения сероводородных вод в плане совпадают с областями распространения йодных и йод-бромных минеральных вод с минерализацией 12.0–17.5 г/л, которые прослежены до глубины 2300 м [17].

Нужно отметить, что из всех опробованных типов вод колодцы подвержены наибольшему техноген-

ному загрязнению, т.к. находятся в непосредственной близости от автодороги Холмск–Чехов и практически не имеют защиты от влияния внешних факторов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы были получены авторами в результате исследований, проведенных в течение шести полевых сезонов (2014–2019 гг.) на о. Сахалин. С помощью цифровых регистраторов впервые выполнена термометрическая съемка Антоновского проявления минеральных вод, проведены детальные наблюдения за режимом подземных вод и гидрогеохимическими параметрами. В июне 2019 г. на дне колодца (глубина – 0.8 м) был установлен автономный регистратор (Solinst LTC F100/M30), фиксирующий температуру и электропроводность воды. Интервал измерений равнялся 20 минутам. Точность регистрации температуры ± 0.21 °С. Полученные данные позволили проследить изменения этих параметров и установить направленность гидрогеологических процессов, а также факторы, влияющие на них. Измерение объемной активности радона проводилось с помощью радоновой станции CPC-05 (НТМ-Защита) и портативного измерителя ОА радона -Sirad в 2016 и 2017 гг.

Гидрохимическое опробование проводилось по стандартной методике, описанной детально в более ранних работах авторов [13, 23]. Было опробовано 4 источника подземных вод и 1 поверхностный водоток. Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 мкм. Газ отбирался в стеклянные колбы с резиновыми пробками методом вытеснения. Пробы воды на содержание трития отбирались в пластиковые бутылки объемом 1.5 л. Водные пробы были проанализированы на макро- и микроэлементы в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVr, SHIMADZU), микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS Agilent 7500 и 7500с) (аналитик Еловский Е.В.). Состав свободного газа исследовался на хроматографе Shimadzu LC-20AD в ДВГИ ДВО РАН и ГИН РАН. Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) не фильтровались, отбирались в стеклянную посуду. Изотопный анализ кислорода и водорода воды выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов (аналитик Т.А. Веливецкая). Воспроизводимость результатов составила в среднем ± 0.1 ‰ и ± 0.3 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$, соответственно.

Твердые минеральные фазы были отобраны со дна источника цилиндрическими пробоотборниками

объемом 50 см³, на глубину до 10 см. Также исследовались бактериальные маты на изливе, которые отбирались в пластиковые емкости. Образцы исследованы в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа (ДВГИ ДВО РАН) с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500 (аналитик Еловский Е.В.). Редкоземельные элементы были нормированы к стандарту Северо-Американского сланца (NASC), чтобы исследовать различия между моделями распределения РЗЭ без эффекта Оддо Харкинса [26]. Величину аномалии обычно выражают в виде числа, которое рассчитывается как нормированное отношение действительного содержания элемента в веществе к его предполагаемой концентрации в случае отсутствия аномалии. Предполагаемая концентрация определялась по соседним нормированным значениям РЗЭ: $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_\text{N}/\text{La}_\text{N} + \text{Pr}_\text{N}$, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_\text{N}/\text{Gd}_\text{N} + \text{Sm}_\text{N}$. Значение меньше единицы характеризуется как отрицательная аномалия, больше единицы – как положительная. Хемогенные отложения были исследованы рентгеновскими методами (дифрактометр (XRD) MiniFlex II (Rigaku) и с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-max и ВДС INCA Wave и двухлучевого сканирующего электронного микроскопа Tescan Lyra 3 XMH+EDS Aztec X-Max 80 Standart.

Обработка и анализ изотопно-геохимических данных, статистическая обработка, а также расчеты индексов насыщения минералов проводились с использованием программного пакета AquaChem 5.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогеологический мониторинг

Выход минеральной воды на поверхность представляет бассейн размерами 1×1×0.8 м, укрепленный досками. Вода со слабым дебитом (0.04 л/с) поступает со дна, а слив происходит через пластиковую трубу. Были получены кривые изменений температуры и минерализации подземных вод источника за период с июня по сентябрь 2019 г. (всего 6318 замеров) (рис. 2). За период наблюдений температура источника изменялась незначительно, от +7.0 °С до +7.9 °С. Максимальные значения приходятся на август, как самый теплый месяц лета. За период наблюдений значения электропроводности источника постоянно понижались с 0.928 до 0.722 мкСм/см. Небольшой период стабилизации электропроводности воды наблюдался в августе. Как видно из графика, изменения минерализации и температуры не коррелируют между собой (рис. 2). Если предположить, что падение электропроводности объясняется разбавлением пресными подземными водами или атмосферными осадками, то эти

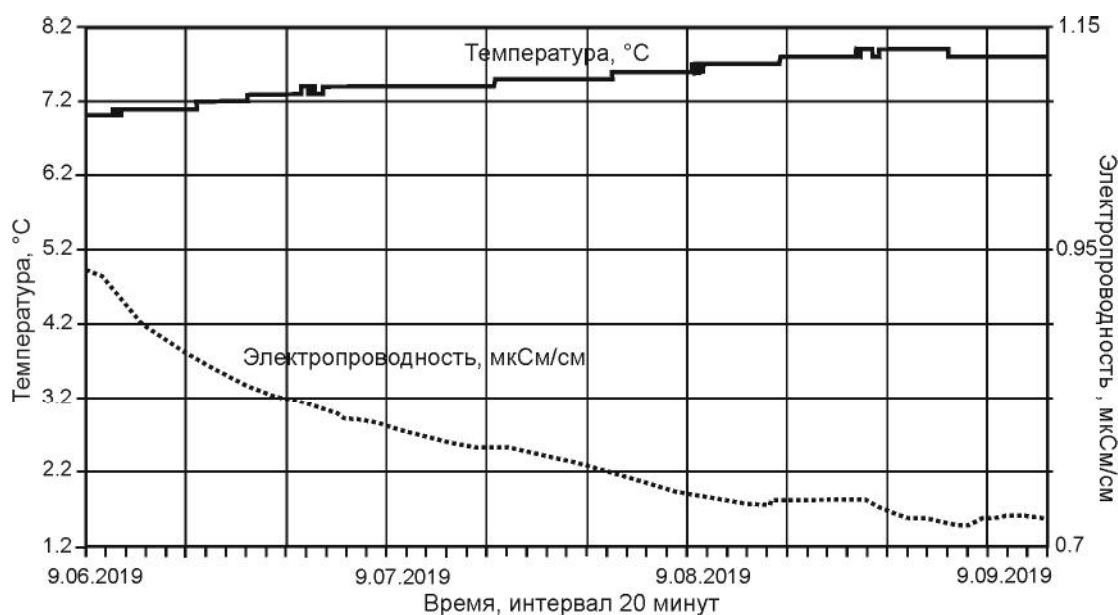


Рис. 2. Графики изменения температуры и электропроводности минеральных вод Антоновского источника в летний период 2019 г.

воды должны иметь либо схожую температуру, либо незначительный объем. В условиях активной сейсмической зоны, которую представляет юг о. Сахалин, наиболее вероятно, что падение/увеличение минерализации и температуры сопряжено с тектоническими процессами (растяжение/сжатие), которые приводят к открытию/закрытию путей циркуляции подземных вод. Подобные процессы характерны и для других сейсмических регионов [16].

Гидрогеохимия

Химический и изотопный состав изученных пресных и минеральных подземных вод приведен в таблице 1. На диаграмме Пайпера (рис. 3) показано, что воды территории отличаются содержаниями основных компонентов. Минеральные воды Антоновского источника относятся к гидрокарбонатно-хлоридным кальциево-натриевым. Реакция воды слабо щелочная, геохимическая обстановка восстановительная (табл. 1).

Пресные подземные воды колодцев имеют хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав, а подземные воды питьевого источника – хлоридно-гидрокарбонатный кальциево-натриевый состав (рис. 3, а). В этих типах вод наблюдается дефицит хлора ($Na/Cl = 0.84–1.40$ мг/л), что указывает на отсутствие смешения с морскими водами. В водах колодцев, которые расположены к берегу моря ближе всех точек опробования, ионные отношения $Ca/Mg = 3.8–5.0$ мг/л, $Ca/SO_4 = 0.34–0.71$ мг/л, $Cl/Br = 325–438$ мг/л также отличаются от соотношений в морских водах,

мг/л: $Ca/Mg = 0.319$, $Ca/SO_4 = 0.152$, $Cl/Br = 287$. Это указывает на отсутствие непосредственного влияния морских вод на состав прибрежных подземных вод. Повышенные концентрации сульфат-иона в пресных водах контролируют низкие концентрации бария, осаждающая его в виде барита. Согласно расчетам индексов насыщения минералов, барит может иметь хемогенное происхождение, т.к. воды пересыщены относительно $BaSO_4$ ($SI = 0.45$).

Анализ химических данных по минеральному источнику показывает, что общая минерализация и содержания некоторых элементов изменяются в довольно широких пределах. Наибольшим интервалом значений характеризуются: Na , Cl , SO_4 , HCO_3 (табл. 1).

Среди главных ионов всех вод отмечаются положительные корреляции между натрием, хлором и гидрокарбонат-ионом. Значения соотношений Na/Cl в минеральных водах составляют $0.43–0.54$ мг/л, т.е. близки к отношению Na/Cl в морской воде (0.556 мг/л). Концентрации бора ($2.3–2.7$ мг/л), особенно в последние годы, также близки к значениям в морской воде ($3–5$ мг/л). Наблюдается связь сульфат-иона с кальцием и магнием, коэффициенты корреляции $r = 0.85$ и $r = 0.94$, соответственно.

Эти элементы входят в состав морского солевого комплекса и служат косвенными показателями морского генезиса. Характерно, что для минеральных вод корреляции сульфат-иона с натрием очень слабые (рис. 4), т.к. в генетическом отношении $NaSO_4$ является типичной континентальной солью [10].

Таблица 1. Химический и изотопный состав минеральных вод Антоновского источника, пресных подземных и поверхностных вод.

Параметр		Минеральный источник, годы опробования			Колодцы		Пресный источник	р. Ханкотан	
		2014	2016	2019	1	2			
Мин.	г/л	0.65	0.98	0.78	0.33	0.29	0.21	0.08	
pH*	ед.	7.7	7.6	7.0	6.5	6.7	7.8	7.4	
Eh*	мВ	-256	-211	-232	-43	-47	-54	+225	
T*	°С	8	7.8	7.4	8	8	8	10	
C _{орг.}	мг/л	56.3	24.3	44.1	3.7	2.3	1.9	1.6	
K		2.1	2.3	1.9	0.9	1.9	1.3	0.6	
Na		129	193	99	91	73	36	14	
Ca		63	71.9	61	11.5	12.6	30	8.4	
Mg		7.4	8.8	7.6	2.3	2.8	9	1.8	
Cl		263	356	223	65	61.3	60.9	9.4	
SO ₄		4.42	7.92	12.9	33.6	32.4	23.6	7.2	
HCO ₃		225	223	81	116	87	98.5	34.5	
Fe		0.08	0.1	0.03	0.1	0.03	0.05	0.5	
NO ₃		0.69	0.63	0.30	0.35	1.91	0.92	0.5	
F		0.46	-	0.11	0.11	0.07	0.12	0.17	
Br		0.76	0.58	0.41	0.14	0.12	0.10	-	
I		0.3	0.2	0.3	0.01	0.01	0.01	-	
B		2.36	2.35	2.75	1.16	1.10	0.70	1.14	
Sr		3.2	2.9	2.6	0.3	0.4	0.6	0.04	
Ba		0.71	0.70	0.63	0.03	0.02	0.10	0.01	
Cu		мкг/л	2.12	0.17	0.31	2.01	0.22	1	1.19
Zn			5	3.5	1.5	8.1	4.8	4.4	3.4
As			5.39	9.21	0.05	0.22	0.25	0.16	0.24
Cd			0.01	0.01	0.02	0.07	0.07	0.04	0.02
Pb	0.25		0.06	0.40	0.81	0.81	0.91	0.07	
Th	0.001		0.001	0.002	0.026	0.005	0.006	0.000	
U	0.07		0.002	0.004	0.015	0.027	0.023	0.003	
δ ¹⁸ O	‰	-10.0	-10.8	-10.4	-10.5	-10.4	-10.9	-11.2	
δD	VSMOW	-74.2	-76	-78.5	-74.3	-74.4	-74.2	-78.4	
³ H	TE	7.1	-	7.1	7.4	-	7.6	8.2	

Примечание. * Результаты получены при измерении непосредственно на месте отбора проб.

Минеральные источники демонстрируют повышенные, по сравнению с подземными водами, концентрации Ba (0.7 мг/л), I (0.3 мг/л), Br (2–10 мг/л) и Sr (3.0 мг/л), что, тем не менее, соответствует допустимым для питьевых вод концентрациям [12].

Относительно стандартов, принятых для питьевых вод, минеральная вода и вода в колодцах, которую местные жители используют, в том числе и для питья, содержит повышенные концентрации бора (0.7–2.7 мг/л, табл. 1). Для питьевых вод бор в воде должен содержаться в количестве менее чем 0.3–0.6 мг/л [13], для лечебных вод его концентрации должны быть не менее 35 мг/л [9]. Источником бора в подземных водах являются породы морского генезиса, содержащие бор, сорбированный из морской воды. Повышенные

содержания бора в ручье Ханкотан могут быть объяснены тем, что в его верховьях устроена плотина. Таким образом, воды ручья несут характеристики пород всего водосбора, а также возможного подземного питания.

Значения органического углерода указывают на различные источники и объемы поступления органического вещества в подземные воды: минеральные воды ($C_{орг.} = 24–54$ мг/л) > пресные подземные воды ($C_{орг.} = 1.9–2.6$) > поверхностные водотоки ($C_{орг.} = 1.6$ мг/л). Источником поступления значительных количеств органических веществ в минеральные воды являются породы, содержащие угли, торф, битумоиды, следы нефтяных углеводородов.

Данные по содержанию элементов редкоземельной группы (РЗЭ) в водах показали, что самыми

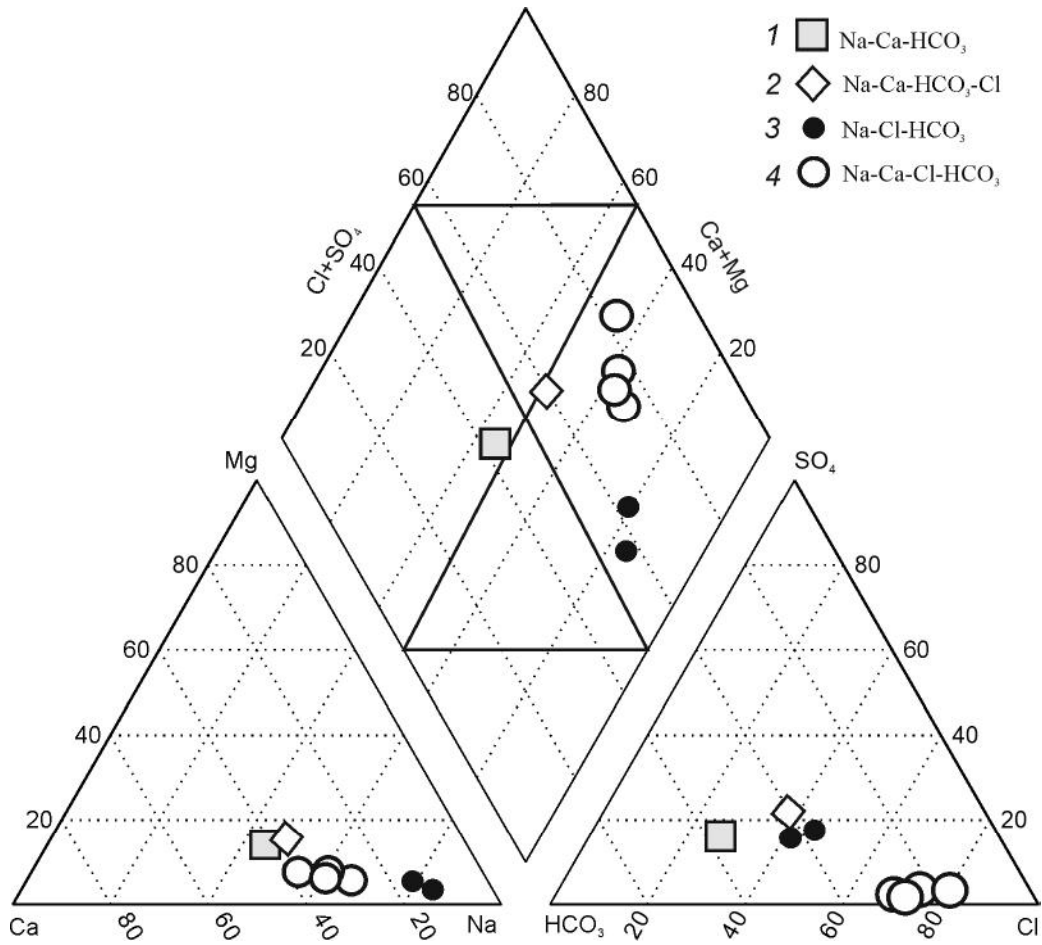


Рис. 3. Классификационная диаграмма изученных вод.

1 – поверхностные воды руч. Ханкотан; 2 – подземные воды (пресный родник); 3 – подземные воды (колодец); 4 – Антоновский сероводородный источник, минерализация (0.6–1.0 мг/л).

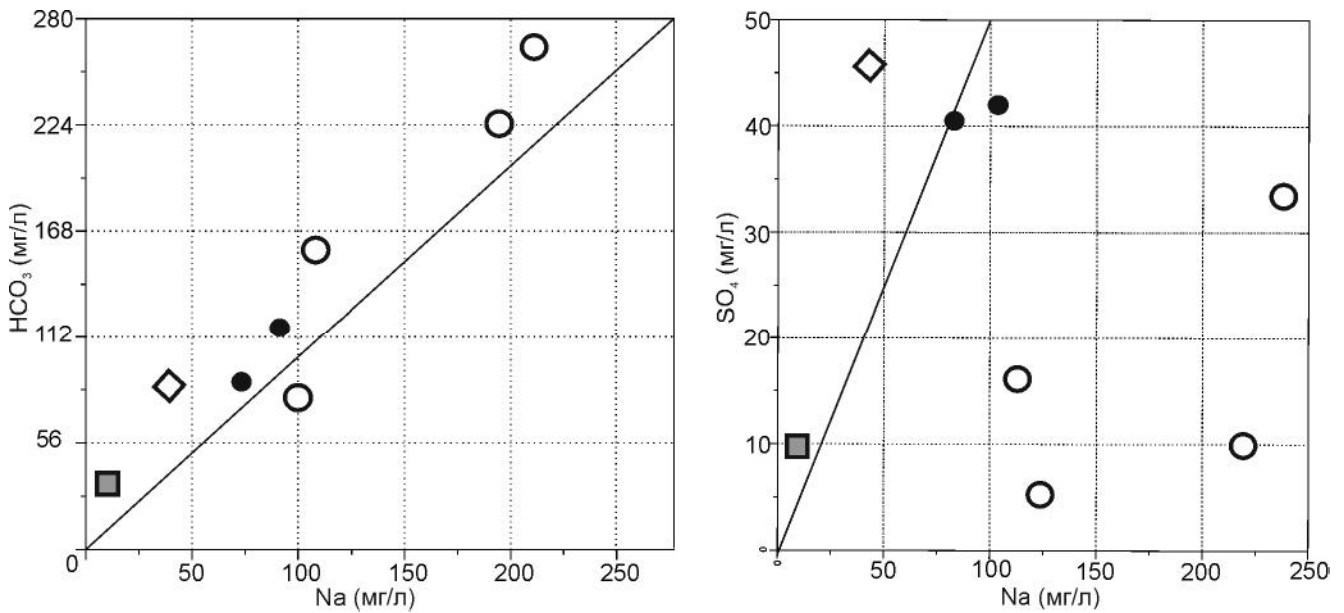


Рис. 4. Корреляционные связи основных ионов в изученных водах. Условные обозначения на рис. 3.

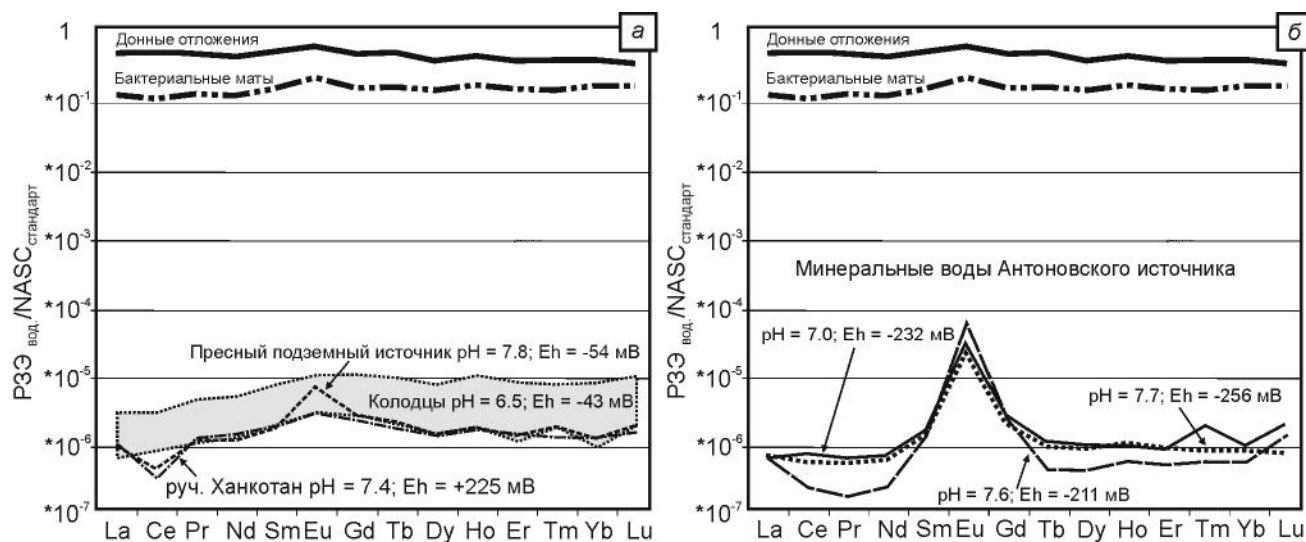


Рис. 5. Нормированные к стандарту Северо-Американского сланца [28] концентрации редкоземельных элементов в изученных водах, донных осадках и гидрогенных отложениях.

a – пресные подземные и поверхностные воды; *б* – минеральные воды Антоновского источника.

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов (в мкг/л) в минеральных и пресных подземных и поверхностных водах.

Элемент	Минеральный источник			Колодец		Пресный источник	р. Ханкотан
	2014	2016	2019	1	2		
La	0.024	0.021	0.021	0.022	0.077	0.033	0.035
Ce	0.042	0.019	0.054	0.065	0.18	0.035	0.025
Pr	0.004	0.001	0.005	0.009	0.033	0.010	0.011
Nd	0.019	0.009	0.024	0.046	0.156	0.044	0.052
Sm	0.009	0.008	0.01	0.012	0.045	0.011	0.011
Eu	0.048	0.075	0.046	0.004	0.014	0.009	0.004
Gd	0.012	0.012	0.014	0.015	0.061	0.015	0.013
Tb	0.0009	0.0004	0.001	0.002	0.009	0.002	0.002
Dy	0.006	0.003	0.006	0.009	0.045	0.009	0.008
Ho	0.001	0.0006	0.001	0.002	0.011	0.002	0.002
Er	0.003	0.002	0.003	0.004	0.03	0.005	0.005
Tm	0.0004	0.0003	0.001	0.001	0.004	0.001	0.001
Yb	0.003	0.002	0.003	0.003	0.026	0.004	0.004
Lu	0.0004	0.0007	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001
Σ ЛРЗЭ	0.158	0.145	0.173	0.174	0.69	0.157	0.151
Σ ТРЗЭ	0.0147	0.009	0.016	0.022	0.56	0.024	0.023
Σ РЗЭ	0.17	0.15	0.19	0.19	0.13	0.18	0.17

высокими содержаниями характеризуются пресные воды колодцев при слабокислом $\text{pH} = 6.5\text{--}6.7$ (рис. 5, *a*, табл. 2), а самыми низкими – минеральные воды Антоновского источника, имеющие слабо щелочное значение $\text{pH} = 7.6$ (рис. 5, *б*). Во всех типах вод легкие РЗЭ ($\Sigma\text{ЛРЗЭ} = 0.14\text{--}0.69$) преобладают над тяжелыми ($\Sigma\text{ТРЗЭ} = 0.13\text{--}0.19$) (табл. 2). Пресные подземные источники расположены близко к области питания (водораздельной зоне), в целом характеризуются профилем РЗЭ, сходным с таковым ручья Хан-

котан, что может свидетельствовать об единстве их источников питания (рис. 5, *a*). Как отмечалось ранее, химический состав вод колодцев подвержен техногенному загрязнению, т.к. они находятся в непосредственной близости от автодороги Холмск–Чехов. На данном этапе работ количественно оценить степень загрязнения невозможно.

Аномалии Се и Еу в водах представляют особый интерес как потенциальных индикаторов процессов взаимодействия воды с горными породами, а также в

качестве гидрологического индикатора [33]. Нормализованные профили всех изученных вод показывают незначительное обогащение тяжелыми редкоземельными элементами и положительную аномалию Eu (рис. 5, а). Аномалия европия для пресных вод характеризуется значениями $Eu/Eu^* = 1.2-3.1$, в то время как в минеральных водах европиевая аномалия проявлена намного ярче $Eu/Eu^* = 17-32$ (рис. 5, а, б). Такое выборочное накопление европия показывает, что он находится в двухвалентном состоянии, что позволяет ему, за счет резкого увеличения ионного радиуса Eu^{2+} по сравнению с Eu^{3+} , отделяться от прочих РЗЭ в восстановительных условиях [25, 34, 35]. Основным источником Eu в водах является взаимодействие с полевыми шпатами, особенно плагиоклазом, содержащим Eu^{2+} .

Аномалии церия имеют в водах вариации. Поверхностные воды р. Ханкотан характеризуются окислительными условиями ($Eh = +225$ мВ), обуславливающими окисление Ce^{+3} до Ce^{+4} и вывод его из раствора ($Ce/Ce^* = 0.3$) [32]. Пресный источник и воды колодцев, несмотря на отрицательные значения Eh , также показывают отрицательные аномалии церия ($Ce/Ce^* = 0.4-0.9$). При этом наиболее отрицательная аномалия проявлена при самом высоком значении $pH = 7.8$, а в нейтральной среде ($pH = 6.5$) церий имеет возможность накапливаться в воде ($Ce/Ce^* \sim 1$). Та же зависимость прослеживается и для минеральных вод (рис. 5, б). При нейтральном pH и восстановительных условиях воды содержат наибольшие концентрации РЗЭ ($\Sigma РЗЭ = 0.2$ мкг/л) и характеризуются положительной цериевой аномалией ($Ce/Ce^* = 1.1$) (рис. 5, б). Анализ имеющихся данных показал, что при увеличении щелочности вод концентрации РЗЭ уменьшаются ($\Sigma РЗЭ = 0.15-0.17$ мкг/л), накопления церия не происходит ($Ce/Ce^* = 0.6-0.9$). Экспериментально было показано, что вариации в значениях аномалий Ce могут быть связаны не только с окислительно-восстановительными условиями среды, но и со скоростью циркуляции подземных вод [18]. Как установлено данными изотопии (см. ниже), воды минерального источника имеют короткий период циркуляции и, возможно, просто не успевают накопить этот элемент в слабо щелочных, восстановительных условиях.

Изотопия и состав сопутствующих газов

Изотопные характеристики минеральных вод показывают, что они имеют атмосферное происхождение (табл. 1). Содержания трития в минеральных и пресных подземных водах сопоставимы с содержаниями в поверхностных водах, что позволяет говорить о том, что минеральные воды формируются в относительно открытой для атмосферных осадков гидрогеологической системе.

Минеральные воды слабогазирующие, в газовой составляющей наблюдается преобладание азота (до 50 об.%), углекислого газа (25 об.%) и метана (24 об.%). По данным изотопного анализа, азот имеет атмосферное происхождение ($\delta^{15}N = 0.0$). Объемная активность радона, выделяющегося с попутными газами, не постоянна и варьируется от 250–1200 Бк/дм³. Содержание H_2S в воде составляет 0.005 г/л. Источником сероводорода вероятнее всего являются биохимические процессы, приводящие, в частности, к разложению серосодержащих белковых тел и восстановлению сульфатов различными десульфидиризаторами [2]. Присутствие сероводорода является определяющим фактором формирования минеральных вод Антоновского источника, т.к. H_2S является активным биогеохимическим агентом и участвует в процессах хемолитотрофии, изменении физико-химических условий среды, а также влияет на процессы биогенного образования минералов.

Минералогия и геохимия гидrogenных отложений и микробных матов

В пределах выхода минерального источника были изучены гидrogenные отложения и микробные маты. Валовый химический состав изученных образцов и кларковые содержания в земной коре [35] приведены в таблице 3. Донные осадки представлены супесью с прослоями черных отложений. Главными оксидами являются оксиды кремния, алюминия и железа, накопление которых связано с процессами выветривания, при параллельном выносе CaO , MgO , Na_2O и K_2O . Большие потери при прокаливании, вероятно, связаны с большим содержанием в осадках органического материала.

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие кварца, альбита, гидрослюды (иллита), возможно, как продукта частичного гидролиза мусковита (рис. 6). Дифрактограммы образцов, насыщенных глицерином, не выявили пиков в интервале 10–11 Å, что подтверждает отсутствие минералов типа монтмориллонита.

Для выявления процессов химической трансформации материнских пород в зоне осадконакопления нами были применены формулы для расчетов индексов выветривания, изменения состава, источников сноса и др. [7]. Величина индекса выветривания $Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O) \times 100 = 74$ демонстрирует слабую переработку материала на водосборной площади. Индекс изменения состава ($ICV = Fe_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO+MgO+TiO_2)/Al_2O_3 = 1.16-1.18$) [24] показал, что осадки характеризуются высокими содержаниями неизмененных силикатных минералов (плагиоклаз, калиевый полевой шпат и обломки пород), в то время как глинистые минералы находятся в

Таблица 3. Содержания главных элементов в гидrogenных и биогенных отложениях, мас. %.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	Сумма
Донные отложения	55.9	0.44	11.76	6.27	0.03	1.24	1.41	2.55	2.00	0.14	18.3	99.05
Микробные маты	21.1	0.24	4.07	1.47	0.02	0.69	1.16	1.70	1.59	1.82	65.8	99.7

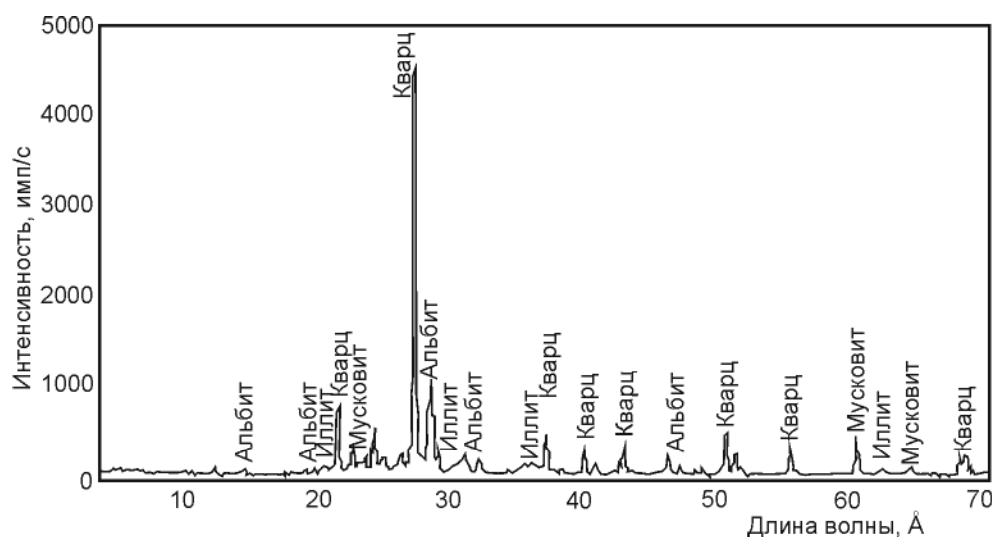


Рис. 6. Рентгенограмма донных осадков Антоновского источника.

Анализ выполнен на дифрактометре (XRD) MiniFlex II (Rigaku) (ДВГИ ДВО РАН, Владивосток).

меньшинстве. Определение источников сноса и питающей провинции было выполнено с применением таких индикаторных соотношений как Al_2O_3/TiO_2 , TiO_2/Ni и равенства SiO_2 (вес. %) = $39.34 + 1.2578 (Al_2O_3/TiO_2) - 0.0109 (Al_2O_3/TiO_2)^2$ [29]. Рассчитанное содержание SiO_2 составляет 65 вес.% и относится к кислым магматическим породам. Соотношения TiO_2/Ni (рис. 7, а) также характерны для кислых магматических пород, а на диаграмме Флойда [27] (рис. 7, б) видно, что источником сноса могли быть гранодиориты. Треугольная диаграмма (рис. 7, в) подтверждает смешанный минеральный состав и наличие глинистых минералов, установленных рентгеноструктурными исследованиями.

В целом, допустимо сделать вывод, что исследуемые осадки можно интерпретировать как связанные с источником сноса, сложенным кварцевыми осадочными породами и гранодиоритами. Высокое значение соотношения $Al_2O_3/TiO_2 = 26$ указывает на происхождение обломочного материала из континентального источника. На диаграмме TiO_2/Fe_2O_3+MgO (рис. 7, г) положение точек находится между областями формирования исходных пород в условиях активной континентальной окраины и континентальной вулканической дуги, что соответствует геологической истории региона.

Изучение донного осадка показало, что сульфиды образуют фрамбоиды, сложенные многочисленными дискретными, но плотно упакованными изометричными микросталлами пирита (рис. 8, а). Диаметр наблюдаемых фрамбоидов колеблется от 10 до 20 мкм. В природе очень часто пирит образуется в местах разложения органики вследствие бактериальной сульфатредукции [1, 21]. Количество пирита, которое может сформироваться в осадках на стадии диагенеза, ограничено скоростью поступления способного к разложению органического вещества, растворенного сульфата и минералов железа. При сульфатредукции образуется существенное количество H_2S , поэтому главный контроль над формированием пирита имеет доступность реакционноспособных минералов железа [19]. До тех пор, пока в воде имеется ресурс реакционноспособного железа, H_2S полностью связывается с ним. При интенсивном процессе восстановления сульфатов запаса реакционноспособного железа может не хватать [3]. В этом случае сероводород при полном исчерпании кислорода в воде будет распространяться в воздушной среде.

Гидрогеохимические расчеты по осаждению барита при взаимодействии сульфат-иона воды и бария подтвердились его присутствием в донных осадках

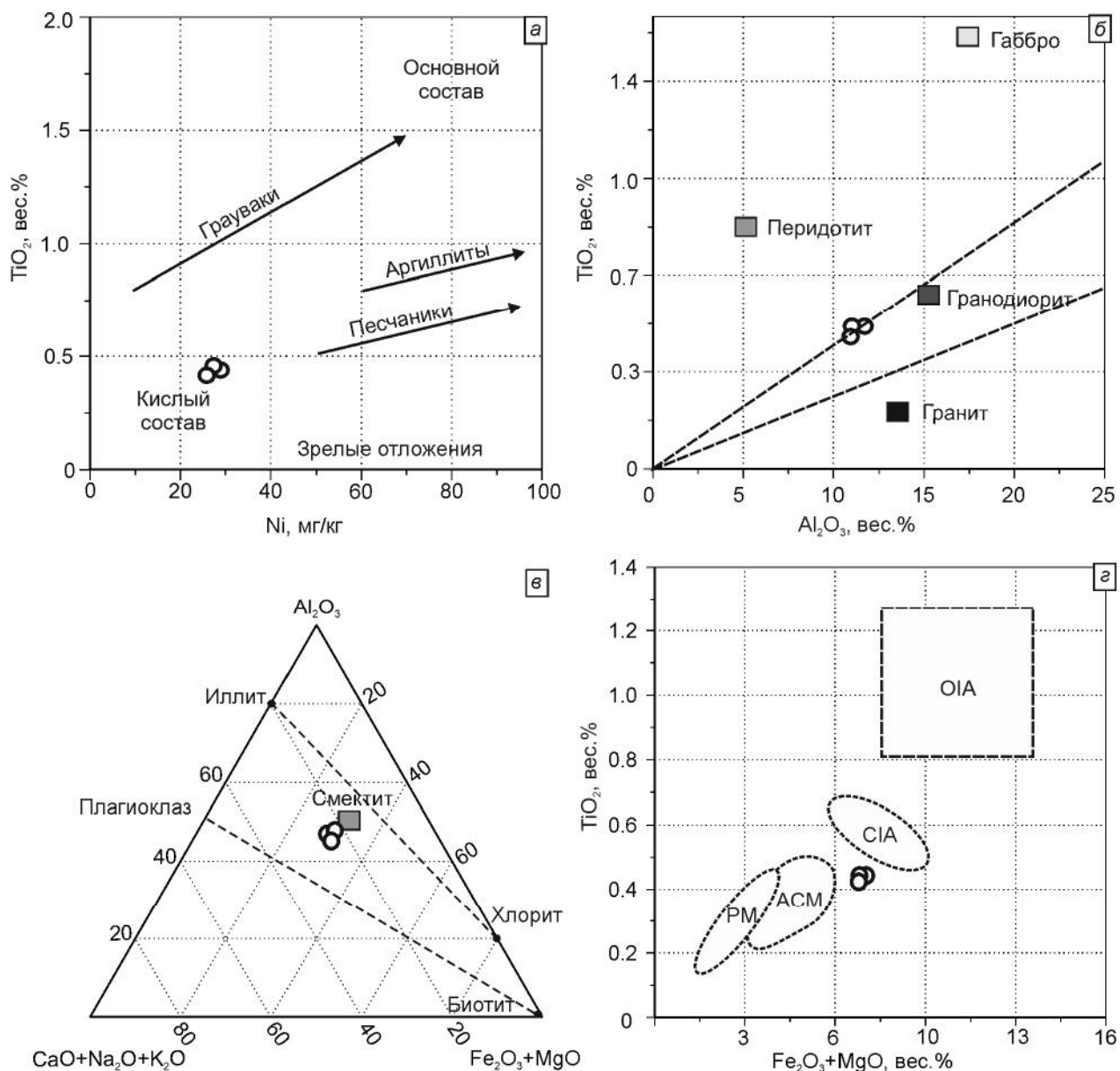


Рис. 7. Диаграммы состава питающей провинции.

а – диаграмма МакЛеннана [31]; б – диаграмма Флойда [27]; в – треугольная диаграмма Хайяши [29]; г – диаграмма [20]: РМ – пассивная окраина, АСМ – активная континентальная окраина, СИА – континентальная вулканическая дуга, ОИА – островная дуга.

(рис. 8, б). Интересно, что, несмотря на большое содержание в водах стронция, в составе барита он не обнаружен. Характерными примесями являются железо (3 мас.%) и медь (3.5 мас.%). Процессы осаждения барита привели к тому, что концентрация бария в донных осадках превышает кларк бария в земной коре в два раза (табл. 4). Процессы взаимодействия сероводорода с цинком в воде также могут приводить к накоплению его в осадках в виде ZnS . Концентрация мышьяка в донных отложениях в 10 раз превышает кларковые концентрации в земной коре (табл. 4). Ос-

новным источником этой аномалии могут являться сульфидные минералы (пирит), а также гумусовое вещество. Одной из причин повышенных концентраций других металлов, вероятно, является их способность образовывать стойкие комплексы с гумусовыми кислотами донных отложений [8].

Наличие сероводорода обусловило формирование на изливе источника колоний тионовых бактерий, которые являются хемосинтезирующими организмами, источником энергии которых служит окисление сероводорода в серу. Эти бактерии об-

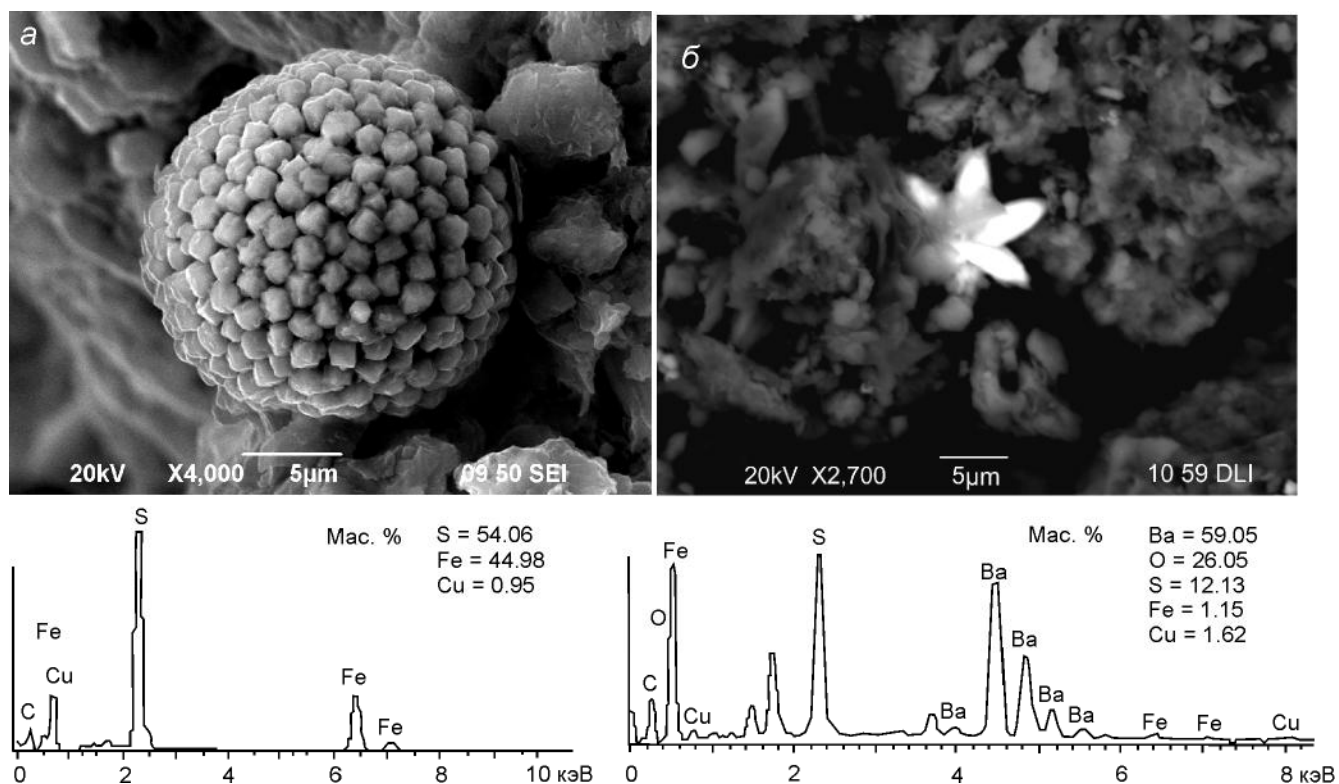


Рис. 8. Минеральные включения донных осадков Антоновского источника.

а – фрамбоиды пирита (FeS_2); *б* – звездочка барита (BaSO_4). Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-макс и ВДС INCA Wave (ДВГИ ДВО РАН, Владивосток).

Таблица 4. Результаты определения содержаний микро- и редкоземельных элементов в донных отложениях и микробных матах.

Элемент	Донные отложения	Бактериальные маты	Кларк [35]	Элемент	Донные отложения	Бактериальные маты	Кларк [35]
	ppm				ppm		
Sc	9.7	3.8	22	La	17.74	4.30	30
Co	16.3	3.6	25	Ce	40.62	8.88	60
Ni	28.9	7.9	75	Pr	4.33	1.12	8.2
Cu	50.3	0.17	55	Nd	16.32	4.47	28
Zn	101	3.5	70	Sm	3.33	0.95	6
Ga	13.4	4.9	15	Eu	0.81	0.30	1.2
Ge	1.7	0.8	1.5	Gd	2.85	0.90	5.4
As	21.7	1.1	1.8	Tb	0.48	0.15	0.9
Cd	0.2	0.08	0.2	Dy	2.48	0.93	3.0
Sr	435	92	375	Ho	0.49	0.19	1.2
Ba	875	120	425	Er	1.46	0.56	2.8
Pb	0.06	4.4	12.5	Tm	0.22	0.08	0.5
Th	0.001	1.4	9.6	Yb	1.35	0.57	3.0
U	0.002	0.4	2.7	Lu	0.19	0.09	0.5
Y	13.34	4.1	33	Σ РЗЭ	92.6	22.5	150

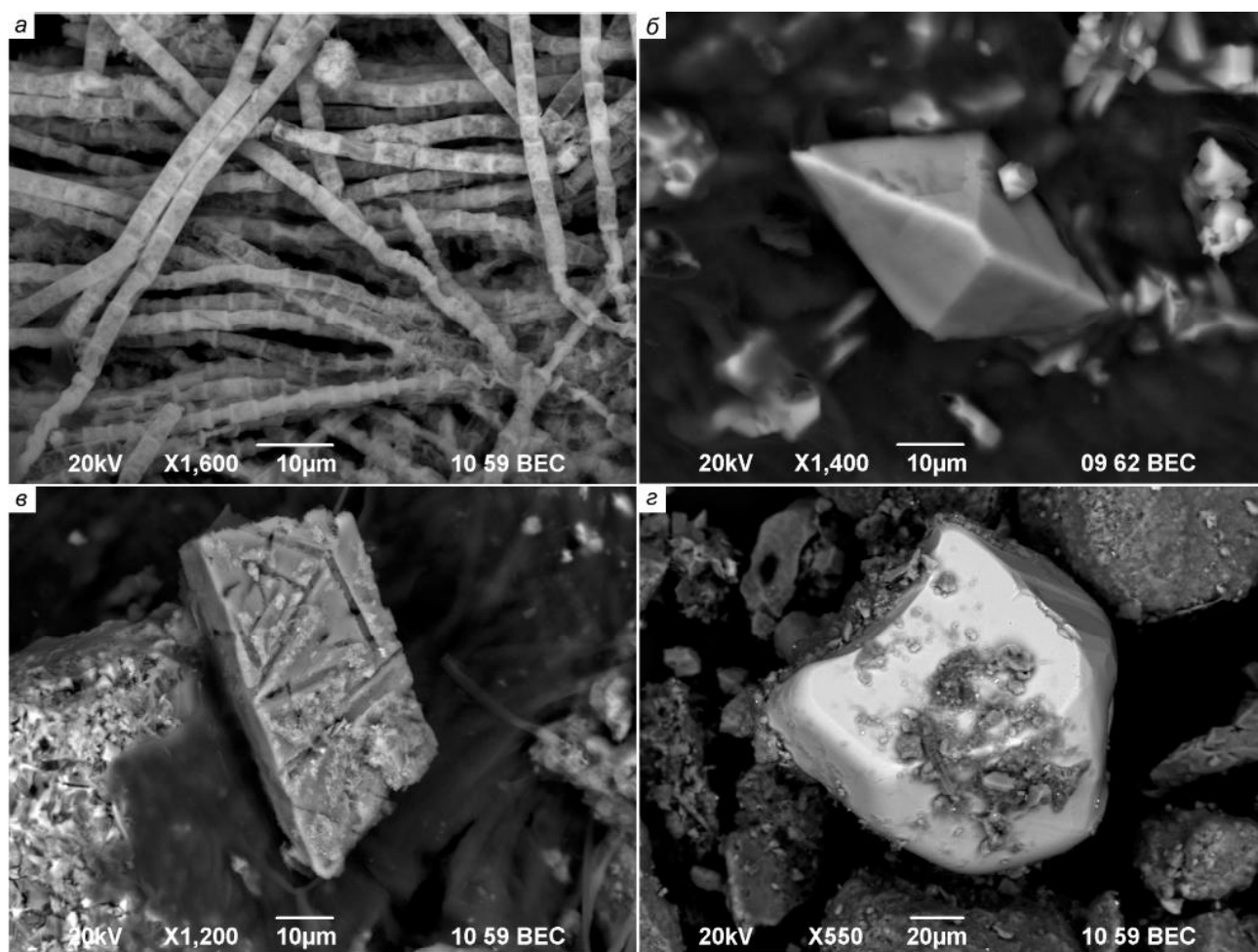


Рис. 9. Морфология микроорганизмов микробного мата Антоновского источника и их минеральные включения.

a – нити колоний серных бактерий; *б* – ромбическая сера (S); *в* – табличка плагиоклаза; *г* – ильменит (FeTiO_3). Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-max и ВДС INCA Wave (ДВГИ ДВО РАН, Владивосток).

итают в очень бедных кислородом водах, содержащих органические вещества, сероводород, метан, сульфиды железа. Бактерии имеют вид длинных, подвижных нитей, толщиной 2–4 нм; внутри клеток находятся многочисленные зерна серы (рис. 9, *a*). Известно, что элементарная сера при бактериальном и химическом метаболизме сернистых соединений появляется только как результат окисления сульфидного иона. Как гидрогеохимическое явление процесс окисления сероводорода до серы широко распространен: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ – и определяет формирование проявлений экзогенной серы на участках воздействия кислорода на сероводородсодержащие воды [2].

Данные электронно-микроскопического анализа микробных матов Антоновского источника демонстрируют наличие в них: элементарной серы, кремнезема, сульфата бария, обломков мусковита, плагиоклаза, микроклина, зерен ильменита (рис. 9).

Интересным является факт того, что микробные маты, по сравнению с донными осадками, характеризуются повышенными концентрациями Th и U. По литературным данным, некоторые органические формы, такие как гуминовые вещества, обладающие сорбционными свойствами, могут участвовать в осаждении этих элементов [11, 30].

Общее содержание РЗЭ в донных отложениях сероводородного источника достаточно низкое – до 93 ppm (табл. 4). Основную долю составляют легкие редкоземельные элементы (89 %): Ce (41 %), La (18 %) и Nd (17 %). Нормированные к Северо-Американскому сланцу концентрации РЗЭ демонстрируют пологий профиль, с небольшим уклоном в сторону уменьшения тяжелых РЗЭ (рис. 5). Аномалия церия не проявлена ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.0$), но наблюдается небольшая положительная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.5$). Методами электронной микроскопии уста-

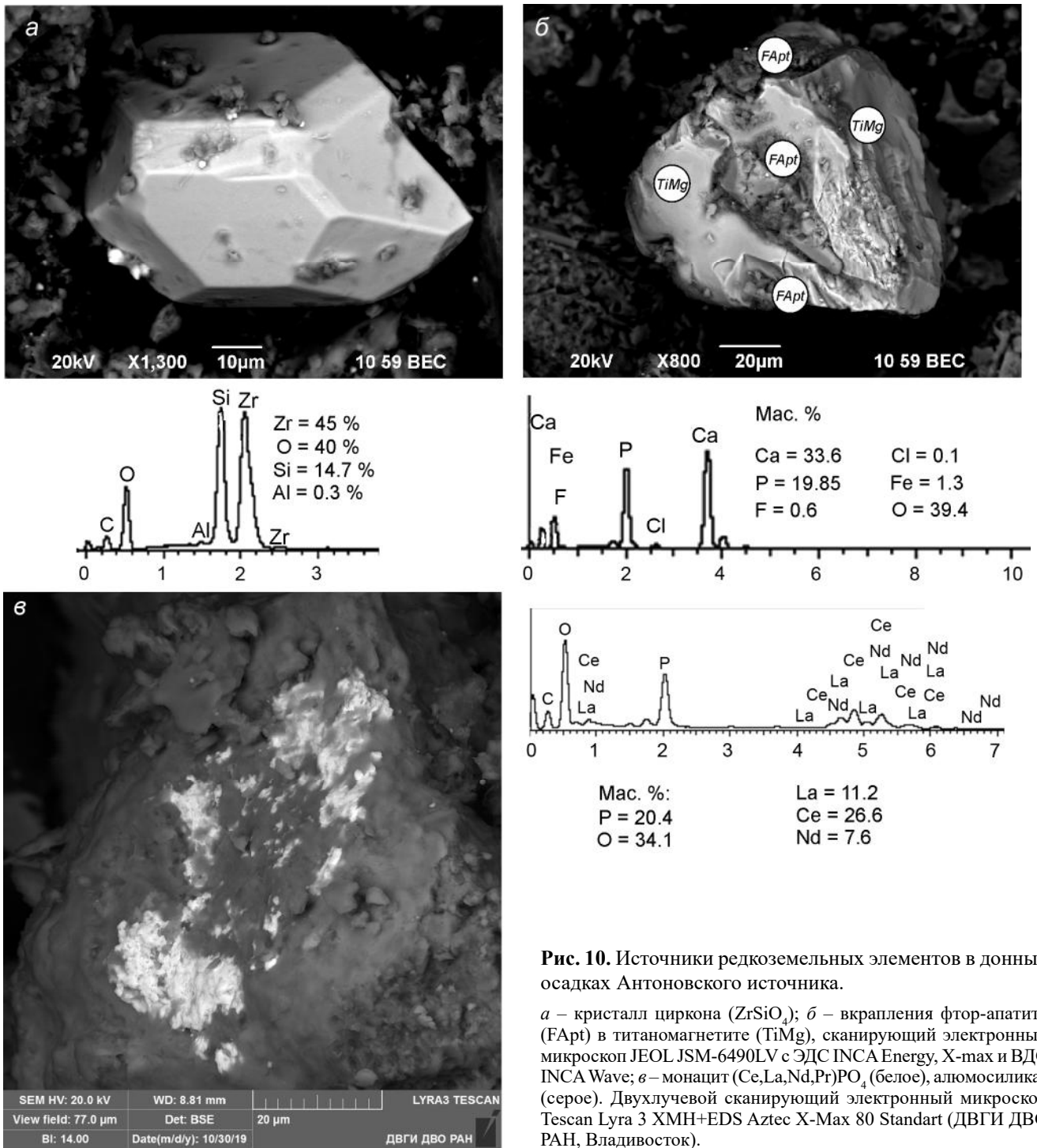


Рис. 10. Источники редкоземельных элементов в донных осадках Антоновского источника.

а – кристалл циркона ($ZrSiO_4$); *б* – включения фтор-апатита (FApt) в титаномагнетите (TiMg), сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV с ЭДС INCA Energy, X-max и ВДС INCA Wave; *в* – монацит ($Ce,La,Nd,PrPO_4$ (белое), алюмосиликат (серое). Двухлучевой сканирующий электронный микроскоп Tescan Lyra 3 XMH+EDS Aztec X-Max 80 Standart (ДВГИ ДВО РАН, Владивосток).

новлены минералы, являющиеся источниками РЗЭ в донных отложениях – циркон, апатит и монацит (рис. 10). Как известно, эти минералы концентрируют в своей структуре повышенные содержания легких РЗЭ, а цирконы также обычно характеризуются положительной Eu аномалией.

Концентрации РЗЭ в бактериальных образованиях в 4 раза ниже, чем в донных отложениях и составляют 23 ppm (табл. 4). Соотношение легких и тяжелых РЗЭ сохраняется: на долю легких РЗЭ приходится 88 % от общего числа РЗЭ. Профиль распределения РЗЭ отличается повышением в сто-

рону тяжелых РЗЭ и отрицательной аномалией церия ($Ce/Ce^* = 0.8$). Европиевая аномалия положительная ($Eu/Eu^* = 1.5$), равная по значению аномалии в донных отложениях. Из источников РЗЭ методами электронной микроскопии выявлены лишь плагиоклазы (рис. 10, в). Возможно, с этим связано столь низкое общее содержание РЗЭ.

Бальнеологические исследования

Воды источника Антоновский относятся к группе сероводородных минеральных вод различного ионного состава (гидрокарбонатно-хлоридной кальциево-натриевой воде) с органическими веществами. Аналогами воды по содержанию органических веществ могут служить воды Ундоровского типа (Краснодарский край) ($C_{орг.} = 45-115$ мг/л).

По результатам анализов вода источника Антоновский является уникальной, не имеющей аналогов в ГОСТ Р 54316-2011 «Воды минеральные природные питьевые» Национального стандарта РФ, и выделяется в самостоятельный тип, с биологически активными компонентами в количествах, превышающих критерии качества и безопасности воды, расфасованной в емкости, (мг/л): В – 2.16, Вг – 3.13, I – 0.29, Li – 0.107, Mn – 0.0114, As – 0.134, Hg – 0.091, $C_{орг.} = 56.6$. Однако эти питьевые воды относятся к лечебным минеральным, которые принимаются только по назначению врача.

Воды с органическими веществами обладают стимулирующим действием при профилактике и лечении хронического гастрита с пониженной секреторной функцией желудка, болезни печени, желчного пузыря и желчевыводящих путей, хроническом панкреатите, болезни обмена веществ и болезни мочевыводящих путей.

Антоновские источники – слабо изученные с позиций наиболее правильного использования вод как для питьевого, так и наружного (ванны, бассейны) применения. Необходимо проведение бактериологического, радиологического анализа воды и экспериментально-клинических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные изотопно-геохимические исследования минеральных вод и газов, а также геохимические и минералогические исследования гидrogenных образований Антоновского сероводородного минерального источника позволили сделать следующие основные выводы.

1. Минеральные воды имеют гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый состав и характеризуются минерализацией до 1 г/л, слабо щелочной реакцией и восстановительной обстановкой. В составе

сопутствующих газов преобладает азот атмосферного генезиса ($\delta^{15}N = 0.0$).

2. По изотопным данным ($\delta^{18}O$, D, 3H), минеральные воды имеют атмосферный генезис с коротким периодом циркуляции, не превышающим 60 лет.

3. Автоматические наблюдения за физическими параметрами (температура и электропроводность) подземных минеральных вод Антоновского сероводородного источника позволили определить гидрогеологический режим источника в летний период. Установлено, что минеральные воды не подвержены влиянию атмосферных осадков, а колебания температуры и химического состава вызваны гипергенными процессами в толще пород (взаимодействие с водовмещающими породами, тектонические факторы).

4. Высокие содержания $C_{орг.} = 56.6$ мг/л объясняются процессами взаимодействия подземных вод с органическим веществом водовмещающих пород (углем, битумоидами и т.д.), при разложении которого в присутствии сульфатов и без доступа кислорода выделяются сероводород, углекислый газ и метан. Сероводород дает начало целому ряду промежуточных и стабильных соединений серы в гидrogenных осадках и бактериальных матах. Методами электронной микроскопии в отложениях минерального источника установлены элементная (S^0), сульфидная (FeS_2) и сульфатная ($BaSO_4$) формы серы.

Органическое вещество посредством трансформации и миграции химических элементов в водной среде играет заметную роль в формировании элементного состава гидrogenных и биогенных отложений Антоновского сероводородного минерального источника и их обогащении такими металлами, как Zn, Ge, As, Sr, Ba, U и Th.

5. Несмотря на более высокую минерализацию, сероводородные воды содержат наименьшие концентрации РЗЭ при слабощелочном значении pH. В то же время, воды колодцев, характеризующиеся слабощелочными значениями pH, имеют самые высокие концентрации РЗЭ. Характерным отличием минеральных вод является наличие ярко выраженной положительной европиевой аномалии, которая является типичной для вод, имеющих низкие значения Eh. При увеличении щелочности вод накопления церия также не происходит. Положительная аномалия церия, характерная для восстановительных условий, проявляется лишь при нейтральном pH.

6. С точки зрения бальнеологии использование Антоновских минеральных вод возможно в качестве лечебных вод с повышенным содержанием органики, по аналогии с водами Ундоровского типа (Краснодарский край).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований ЯФ_а № 19-55-50002. Исследование редкоземельных элементов выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафьева М.М., Розанов А.Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтол. журн. 2005. № 5. С. 1–7.
2. Бархутова Д.Д., Тудупов А.В., Намсараев Б.Б. Содержание основных неорганических соединений серы в минеральных источниках Бурятии и Монголии // Вестн. Бурятск. гос. ун-та. 2011. № 3. С. 74–80.
3. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
4. Жарков Р.В., Козлов Д.Н. Современные сведения о состоянии Агневских термальных источников (о. Сахалин) // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 1 (191). С. 5–11.
5. Жаров А.Е., Гальверсен, В.Г. Государственная геологическая карта Российской Федерации, масштаб 1:200 000. Второе издание. Сахалинская серия. Листы: L-54-X, XI: Объясн. зап. СПб.: МФ ВСЕГЕИ, 2001.
6. Ломтев В.Л., Никифоров С.П., Ким Чун Ун, Тектонические аспекты коровой сейсмичности Сахалина // Вестн. ДВО РАН. 2007. № 4 (134). С. 64–71.
7. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных / Учеб. пособие. Федер. агентство по образованию ГОУ ВПО «Ур. гос. горн. ун-т», Ин-т геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург.
8. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Дину М.И., Кремлева Т.А., Фефилов Н.Н. Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми веществами // Вест. Тюменск. гос. ун-та. 2011. № 5. С. 6–19.
9. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 54316-2011 «Воды минеральные природные питьевые» (общие технические условия). Изд-во: Москва Стандартинформ, 2011. С. 41.
10. Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. Л.: Недра, 1975. 208 с.
11. Разворотнева, Л.И. Богуславский, А.Е. Ковалев, В.П. Бабушкин, А.В. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса // Экология промышленного производства. 2007. № 3. С. 33–37.
12. СанПиН 2.1.4.559 – 98. Сан. правила и нормы «Питьевая вода». Контроль качества // ЭВР. 1998. № 12. С. 41–51.
13. Харитонов Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алиньской складчатой области (Дальний восток России) // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35, № 2. С. 68–82.
14. Чаповский Е.Г., Равдоникас О.В., Гидрогеология СССР. Т. XXIV. Остров Сахалин. М.: Недра, 1972. 344 с.
15. Челноков Г.А., Челнокова Б.И., Жарков Р.В., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Челноков А.Н. Анализ изученности и типизация минеральных вод Сахалинской области: Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», 2015. С. 319–322.
16. Шитов А.В., Кац В.Е., Дутова Е.М., Молоков В.Ю., Покровский В.Д. Изменение химического состава подземных вод Республики Алтай при землетрясениях // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 1. С. 19–29.
17. Шуляков Б.Д., Широков Б.Д. Карта минеральных вод Сахалина. 1:1 000 000, Приложение 3 к XXIV т. монографии «Гидрогеология» СССР, 1969.
18. Bau M. Scavenging of Dissolved Yttrium and Rare Earths by Precipitating Iron Oxyhydroxide: Experimental Evidence for Ce Oxidation, Y-Ho Fractionation and Lanthanide Tetrad Effect // Geochimica Cosmochimica Acta. 1999. N 63(1). P. 67–77.
19. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: An update // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48, Iss. 4. P. 605–615.
20. Bhatia M.R. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones // J. Geology. 1983. V. 91. P. 611–627.
21. Borkow P.S. Babcock L.E. Turning Pyrite Concretions Outside-In: Role of Biofilms in Pyritization of Fossils // The Sedimentary Record. 2003. № 4. P. 4–7.
22. Bushkareva K.Y., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A., Pavlov A.A. CO₂-rich mineral waters and associated mineral precipitates of the Sakhalin Island (Far East of Russia) // 45 IAH Congress. Daejeon, Korea. 2018. 493 p.
23. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N. A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) // Journal of Hydrology. 2018. 559. P. 942–953.
24. Cox R., Lowe D.R. Controls of sediment composition on a regional scale: a conceptual review // J. Sediment. Res., 1995. V. A65. P. 1–12.
25. De Baar H.J.W., Schijf J., Byrne R.H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater // European Journal Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 357–373.
26. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rareearth 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.
27. Floyd P.A., Winchester J.A., Park R.G. Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the Early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N.W. Scotland // Precambrian Res. 1989. 45(1-3). P. 203–214.
28. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L.. The «North American shale composite», its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
29. Hayashi K.I., Fujisawa H., Holland H.D., Ohmoto H. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada // Geochim Cosmochim Acta. 1997. 61. P. 4115–4137.
30. Idiz E.F., Carlisle D., Kaplan I.R. Interaction between organic matter and trace metals in uranium rich bog // Applied Geochemistry. 1986. V. 1. P. 573–590.
31. McLennan S.M., Hemming S., McDaniel D.K., Hanson G.N. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics / M.J. Johnsson, A. Basu (eds.) // Processes controlling the composition of clastic sediments. Boulder, CO, USA: Geol. Soc. Am. Spec. Pap., 1993. P. 21–40.
32. Möller P., Hydrology of crystalline rocks // In Stober. I. and Bucher. K. (eds.), Kluwer Acad. Press, 2000. P. 227–246.
33. Seto M., Akagi A. Chemical condition for the appearance of

- a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters // *Geochem. J.* 2008. 42. P. 371–380.
34. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of the rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquat. Geochem.*, 1995. P. 1–34.
35. Taylor S. R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28, N 8. P. 1273–1285.
36. Towe K.M. Aerobic carbon cycling and cerium oxidation: significance for Archean oxygen levels and banded iron-formation deposition // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 1991. 97. P. 113–123.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым
после доработки 19.02.2020 г.
принята к печати 23.07.2020 г.

G.A. Chelnokov, I.V. Bragin, I.A. Kharitonova, K.Yu. Bushkareva, V.Yu. Lavrushin, R.V. Zharkov, B.I. Chelnokova, A.A. Karabtsov

Geochemistry of mineral waters and hydrogenic sediments of the Antonov hydrosulphuric mineral spring, Sakhalin Island

Original data on the isotopic and chemical composition of mineral waters, cold ground and surface waters, as well as hydrogenic deposits of the Antonovsky manifestation of hydrogen sulfide mineral waters (the coast of the Tatar Strait, Sakhalin Island) are provided in the article. For the first time, data on the content of oxygen and hydrogen isotopes in groundwaters and surface waters, the volumetric activity of radon and the rare-earth elements as well were obtained. Based on automatic monitoring of the physical parameters of the waters, their hydrogeological characteristics were determined and balneological properties were assessed. It has been determined that the mineral waters of the spring are weakly alkaline, hydrocarbonate-chloride calcium-sodium, with TDS of up to 1 g/l. According to isotope data, the genesis of waters is atmospheric, and the circulation time is less than 60 years. The gas composition is dominated by nitrogen of atmospheric genesis ($\delta^{15}\text{N} = 0.0$). High contents of organic carbon ($C_{org} = 56.6 \text{ mg/l}$) are explained by the processes of interaction of groundwaters with organic matter of water-bearing rocks. When organic matter decomposes in the presence of sulfates and without oxygen, hydrogen sulfide is released, giving rise to a number of intermediate and stable sulfur compounds in hydrogenic sediments and bacterial mats. Elemental, sulfide and sulfate forms of sulfur have been determined in the bottom sediments as well as new formations of the mineral spring, using electron microscopy. The interaction of waters with organic matter of rocks plays a significant role in the formation of the elemental composition of hydrogenic and biogenic deposits of the Antonovsky hydrogen sulphide mineral spring and their enrichment with such metals as Zn, Ge, As, Sr, Ba, U, and Th as well. A characteristic feature of mineral waters is the presence of a pronounced positive europium anomaly, which is typical for waters with low Eh values.

***Key words:* hydrogeochemistry, mineral water, hydrogenic deposits, REE, mineralogy, Sakhalin Island.**