

Федеральное государственное учреждение науки
Институт морской геологии и геофизики
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Никитенко Ольга Александровна

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ВОД НАЗЕМНЫХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: РЕГИОНАЛЬНЫЕ (НА ПРИМЕРЕ
О. САХАЛИН) И ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель –
кандидат физико-математических наук
В.В. ЕРШОВ

Южно-Сахалинск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЗЕМЛИ И ПОСТАНОВКА НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ.....	13
ГЛАВА 2. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	20
2.1. Основные районы проявления наземного грязевого вулканизма и их геологические условия.....	20
2.2. Базы данных химического и изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод.....	49
2.3. Методы исследований.....	54
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЗЕМЛИ.....	61
3.1. Закономерности распределения основных компонентов химического состава в грязевулканических водах.....	61
3.2. Основные факторы, обуславливающие формирование химического состава грязевулканических вод.....	68
3.3. Геотермические условия и глубины образования очагов грязевых вулканов.....	83
3.4. Выводы по главе 3.....	89
ГЛАВА 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ($\delta^{18}\text{O}$, δD) ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЗЕМЛИ.....	91
4.1. Закономерности распределения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах.....	91
4.2. Основные факторы, обуславливающие формирование изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод.....	98
4.3. Выводы по главе 4.....	108
ГЛАВА 5. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ О. САХАЛИН.....	110
5.1. Химический состав вод грязевых вулканов о. Сахалин.....	110
5.2. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, δD) вод грязевых вулканов	

о. Сахалин.....	123
5.3. Выводы по главе 5.....	126
ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОД ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (О. САХАЛИН) В РЕЖИМЕ МОНИТОРИНГА.....	128
6.1. Параметры проведения гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане.....	128
6.2. Динамика химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана.....	132
6.3. Гидрогеохимические индикаторы грязевулканической активности.....	139
6.4. Выводы по главе 6.....	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Грязевые вулканы – это природные флюидодинамические системы, в которых по разломным зонам в осадочных бассейнах происходит интенсивный перенос вещества и энергии на земную поверхность. Вопросы, касающиеся процессов грязевого вулканизма, на сегодняшний день являются одними из важных направлений в исследованиях современной геологической науки. Грязевые вулканы активно изучаются с целью выяснения строения глубинных горизонтов и происходящих в них физико-химических процессов, что в совокупности дает представление об особенностях строения бассейнов седиментации и флюидодинамических системах в целом. Проблема генезиса грязевых вулканов, а также вопросы эволюции грязевулканических систем в настоящее время являются дискуссионными. Очевидно, что разрешение этих вопросов во многом связано с результатами геохимических исследований продуктов грязевулканической деятельности. Во многих существующих гипотезах водная составляющая флюидов выступает как один из динамических факторов развития грязевулканических очагов, соответственно, определение генезиса грязевулканических вод напрямую затрагивает проблему образования грязевых вулканов. В частности, изотопные ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химические исследования водной компоненты флюидов имеют большое значение для определения источников грязевулканического вещества, а также условий его образования, трансформации и миграции на земную поверхность.

Изучение геохимических аспектов грязевулканической деятельности имеет продолжительную историю и по мере накопления гидрогеохимических данных для грязевых вулканов из разных регионов Земли появляется необходимость обобщения и совокупного анализа этих сведений. Систематизация и анализ общемировых данных изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химических параметров грязевулканических вод позволит определить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности проявлений грязевого вулканизма. Кроме того, как показывает общемировая практика, при гидрогеохимических исследованиях грязевых вулканов обычно проводят разовые отборы небольшого количества проб на одном грязевом вулкане. Иногда интервал времени между повторными опробованиями одного и того же грязевого вулкана может составлять десятки лет. Результаты таких эпизодических исследований химического

состава грязевулканических вод могут довольно сильно различаться, что может привести к ошибкам при интерпретации данных. К тому же, известно, что грифоны в пределах одного грязевого вулкана могут выносить на земную поверхность воды, различающиеся по химическому составу, что оставляет открытым вопрос об однородности источников грязевулканического вещества или единстве процессов их формирования. Решение данных вопросов требует проведения мониторинговых наблюдений (с систематическим отбором проб) на грязевом вулкане, по результатам которых возможно оценить динамику химического состава грязевулканических вод.

Интерес к изучению грязевого вулканизма обусловлен также природной опасностью данного геологического явления. Очевидную угрозу для населенных территорий и инженерных сооружений представляют катастрофические извержения грязевых вулканов, которые могут сопровождаться взрывами и воспламенением газов, выбросами крупных обломков пород, мощными грязевыми потоками, а также различными деформациями земной поверхности. В связи с этим необходимо своевременно распознавать потенциально опасные участки проявления грязевых вулканов. Для идентификации подземных флюидов, разгружаемых грязевыми вулканами, необходимо иметь наиболее типичные значения их изотопных и химических параметров. Систематизация и анализ данных химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли позволит определить для них наиболее характерные значения, которые могут быть использованы для идентификации эруптивных выходов грязевых вулканов на земной поверхности.

Цель и задачи работы. Цель работы – определить закономерности формирования химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод на разных масштабах проявления наземного грязевого вулканизма: планетарном, региональном, локальном.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выполнить обобщение и статистический анализ данных химического и изотопного состава вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли.
2. На основе систематизированных общемировых гидрогеохимических данных выявить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности грязевулканических вод, а также установить основные факторы, обуславливающие формирование их химического и изотопного состава.

3. На основе систематизированных общемировых гидрогеохимических данных определить наиболее типичные концентрации основных компонентов ионно-солевого состава и значения изотопных показателей грязевулканических вод, а также корреляции между ними.

4. Провести отбор проб на грязевых вулканах о. Сахалин для получения новых данных об изотопном и химическом составе грязевулканических вод, а также выполнить с привлечением литературных сведений сравнительный анализ гидрогеохимических показателей для всех грязевых вулканов в регионе.

5. Реализовать гидрогеохимический мониторинг на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин) и оценить краткосрочную (в течение нескольких месяцев) пространственно-временную вариабельность химического состава грязевулканических вод в пределах одного вулкана.

6. Изучить связь гидрогеохимических показателей Южно-Сахалинского грязевого вулкана с интенсивностью разгрузки подземных флюидов, т.е. активностью вулкана, и на этом основании выявить возможные гидрогеохимические индикаторы грязевулканической активности.

Объектом исследования являются грязевые вулканы, располагающиеся в современное время на суше.

Предметом исследования выступают закономерности формирования химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод.

Фактический материал и методы исследований. В основу работы положены опубликованные сведения, а также собственные данные об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химическом составе вод около 200 наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах – Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США (Аляска), Тайване, Тринидаде и Тобаго, Туркменистане и Японии (о. Хонсю). Для грязевых вулканов о. Сахалин использовались также результаты собственных гидрогеохимических исследований. Опробования грязевых вулканов о. Сахалин проводились в полевые сезоны 2015–2017 гг. на Южно-Сахалинском, Восточном и группе Пугачевских вулканов. При этом отбор и анализ грязевулканических вод на Южно-Сахалинском грязевом вулкане был реализован в режиме мониторинга. Подобный гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане был проведен впервые.

Основной объем химико-аналитических исследований – определение pH, удельной электрической проводимости, основных компонентов ионно-солевого состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- , B) – был выполнен в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия) методами ионной хроматографии, титриметрии, потенциометрии, кондуктометрии и спектрофотометрии. Определения изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) исследуемых вод выполнялись методом инфракрасной лазерной спектрометрии в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (г. Санкт-Петербург, Россия) и в Лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия). Определения бора для части проб выполнялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в Лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия).

Результаты собственных химико-аналитических исследований и собранные литературные данные были сведены в единые базы данных химических и изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) показателей для вод грязевых вулканов. Созданные базы данных послужили основой для анализа глобальных (общих) и региональных (специфических) закономерностей формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод. Для последующего анализа систематизированных гидрогеохимических данных использовались различные методы математической статистики (преимущественно методы непараметрической статистики) с применением средств Microsoft Office.

Оценки температур генерации грязевулканических вод производились с помощью различных гидрохимических геотермометров (Na-K , K-Mg , Mg-Li и Na-Li) – соотношений, связывающих температуру подземных вод и концентрацию растворенных в ней компонентов химического состава. Оценка состояния насыщенности вод вторичными карбонатами проводилась с использованием индекса неравновесности (SI – saturation index), представляющего собой логарифм отношения произведения активностей продуктов реакции и произведения активностей исходных веществ. Коэффициенты активности ионов определялись в соответствии с уравнением Дэвиса. Графическое оформление результатов исследований осуществлялось с помощью программы CorelDraw X8 Graphic.

Научная новизна:

1. Впервые выполнено обобщение и статистический анализ общемировых данных химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава вод наземных грязевых вулканов Земли. Это позволило определить глобальные закономерности гидрогеохимии грязевых вулканов, а также установить наиболее типичные концентрации основных компонентов химического состава и значения изотопных показателей грязевулканических вод и, таким образом, получить гидрогеохимические индикаторы, позволяющие идентифицировать эруптивные выходы грязевых вулканов на земной поверхности.

2. Впервые выполнен сравнительный анализ гидрогеохимических данных для всех грязевулканических проявлений о. Сахалин, что позволило определить несоответствие Дагинской и Лесновской флюидных систем типичным грязевым вулканам.

3. Впервые проведен детальный (по продолжительности, периодичности наблюдений, количеству опробованных грифонов) гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане, который позволил установить пространственно-временные вариации химического состава грязевулканических вод.

4. Впервые установлена взаимосвязь химического состава грязевулканических вод с интенсивностью разгрузки подземных флюидов, на основании которой были выделены гидрогеохимические индикаторы, отражающие степень активности грязевого вулкана.

Практическая значимость исследования. На основании полученных результатов представлена система изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и гидрогеохимических индикаторов, позволяющих маркировать участки разгрузки грязевулканических флюидов на земную поверхность. Идентификация грязевых вулканов по данным изотопного и химического состава разгружаемых вод актуальна в тех случаях, когда они плохо выражены в рельефе или недоступны для визуального распознавания (например, которые длительное время находятся в состоянии покоя). На основании данных, полученных в результате мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, были выделены гидрогеохимические индикаторы, отражающие изменения активности грязевого вулкана. Распознавание грязевых вулканов на местности, а также мониторинг состояния их активности необходимы для минимизации природных рисков, связанных с

грязевулканической деятельностью, например, при проектировании инженерных сооружений.

Грязевулканические воды по своим геохимическим показателям проявляют большое сходство с пластовыми водами, что свидетельствует, по меньшей мере, о парагенетической связи грязевых вулканов с месторождениями нефти и газа. Это предположение подтверждается, в том числе, закономерным распространением грязевых вулканов в пределах крупных нефтегазоносных бассейнов. В этой связи геохимические характеристики подземных вод, разгружаемых грязевыми вулканами, могут дополнительно использоваться для оценки перспектив нефтегазоносности исследуемого региона.

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационного исследования. Автором в период с 2015 по 2017 гг. выполнены полевые работы с отбором проб на грязевых вулканах о. Сахалин (Южно-Сахалинском, Пугачевском и Восточном). В полевые сезоны 2015 и 2016 гг. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане автором проведен мониторинг химического состава грязевулканических вод. Большая часть химико-аналитических исследований грязевулканических вод выполнена автором самостоятельно в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия). Личное участие автора состоит также в систематизации, обработке и интерпретации гидрогеохимических данных наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли.

Достоверность научных результатов обеспечивается выполнением аналитических исследований современными надежными высокочувствительными методами химического анализа, использованием современных теоретических подходов к обоснованию механизмов формирования изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) и химического состава грязевулканических вод, значительным объемом фактического материала, полученного лично автором и за счет систематизации литературных данных, а также апробацией полученных результатов на различных конференциях и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Грязевулканические воды имеют характерные особенности химического состава: преимущественно слабощелочные (рН 7,5–8,5), минерализация 5–25 г/л, обогащены бором (50–200 мг/л), представлены Cl–Na (58 % проб), Cl–HCO₃–Na (23 %

проб) и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ (12 % проб) типами. С ростом концентрации HCO_3^- в них увеличиваются значения отношений Na/Cl , K/Cl , Mg/Cl , B/Cl . Существенное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод оказывает поступление CO_2 в грязевулканические очаги.

2. Изотопные показатели ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод имеют схожие значения в разных регионах. Эмпирическая плотность распределения $\delta^{18}\text{O}$ бимодальна – максимумы частоты встречаемости находятся в диапазонах (+1; +2) ‰ и (+5; +6) ‰ SMOW. Эмпирическая плотность распределения значений δD ассиметрична и одномодальна – максимум частоты встречаемости находится в диапазоне (-25; -10) ‰ SMOW. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод формируется в основном при смешении исходных седиментационно-погребенных морских вод с дегидратационными и метеорными водами.

3. Воды грязевых вулканов о. Сахалин гетерогенны по химическому и изотопному ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составу. Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли. Тогда как воды Дагинского грязевулканического проявления являются изотопно-легкими ($\delta^{18}\text{O} = (-15; -14)$ ‰ и $\delta\text{D} = (-107; -102)$ ‰ SMOW) и обедненными бором (1–27 мг/л), а воды Лесновского грязевулканического проявления являются ультрапресными (около 0,1 г/л) и относятся к нехарактерному для грязевых вулканов типу: $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na-Mg}$.

4. Химический состав вод в разных грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана статистически значимо различается. В грифонах с высокой активностью концентрации Na^+ , HCO_3^- и Mg^{2+} в среднем соответственно на 10, 20 и 40 % выше, чем в грифонах с низкой активностью. Концентрация Cl^- примерно одинакова во всех грифонах, т.е. не зависит от их активности. Концентрации Na^+ и Mg^{2+} не коррелируют с концентрацией Cl^- , но положительно коррелируют с концентрацией HCO_3^- .

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 28 работ, в том числе 11 работ в журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК. Результаты исследований представлялись на Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт

Нефтегорска» (г. Южно-Сахалинск, 2015 г.); VI Сахалинской молодежной научной школе «Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз» (г. Южно-Сахалинск, 2016 г.); III и IV Всероссийских научных конференциях с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (г. Чита, 2018 г., г. Улан-Уде, 2020 г.); XXVII и XXVIII Всероссийских молодежных конференциях с международным участием «Строение литосферы и геодинамика» (г. Иркутск, 2017 г., 2019 г.); III Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (г. Южно-Сахалинск, 2019 г.); XXIV Международном симпозиуме студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2020 г.); IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (г. Южно-Сахалинск, 2021 г.); XI Косыгинских чтениях «Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии» (г. Хабаровск, 2021 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 245 наименований. Работа изложена на 173 страницах, включает 45 рисунков и 7 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Ершову Валерию Валерьевичу за постоянную поддержку, неоценимую помощь и внимание на всех этапах проведения диссертационного исследования. Автор также признателен директору ИМГиГ ДВО РАН д.ф.-м.н. Л.М. Богомолу и научному руководителю ИМГиГ ДВО РАН д.ф.-м.н., члену-корреспонденту РАН Б.В. Левину за оказанную помощь в организации полевых работ по изучению грязевых вулканов о. Сахалин и поддержку на некоторых этапах проведения диссертационного исследования. Автор выражает свою благодарность всем сотрудникам отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования и сотрудникам Лаборатории экологии растений и геоэкологии ИМГиГ ДВО РАН за совместное проведение полевых исследований: Ю.А. Перстневой, Г.В. Устюгову, Д.Д. Бондаренко, к.б.н. А.В. Копаниной, к.б.н. И.И. Власовой, А.И. Тальских, Е.О. Вацерионовой, И.М. Климанцову. Автор также благодарит Р.В. Жаркова за предоставленные фотоматериалы Дагинского грязевулканического проявления. Особую признательность автор выражает д.г.-м.н. В.Ю. Лаврушину за ценные советы и рекомендации при работе над диссертацией. За

проявленное внимание к диссертационному исследованию и конструктивную критику автор также благодарит д.г.-м.н. Э.В. Сокол и к.г.-м.н. С.Н. Кох.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ И ПОСТАНОВКА НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ

Геохимические исследования продуктов деятельности грязевых вулканов ведутся уже около ста лет. За это время в литературе был накоплен достаточно большой объем изотопных и химических данных для грязевулканических вод, газов и брекчии (например, Буякайте и др., 2014; Лаврушин и др., 1996; Лаврушин и др., 2015; Chao et al., 2013; Deville et al., 2003; Etiope et al., 2011b; Fotoohi, Negaresh, 2016; Minissale et al., 2000; Nakada et al., 2011; Sokol et al., 2021). Основное внимание в таких исследованиях уделяется геохимии грязевулканических вод и газов, тогда как литохимические исследования твердых выбросов грязевых вулканов на сегодняшний день довольно ограничены (Ершов, Перстнева, 2018). Вероятно, это обусловлено тем, что большинство существующих гипотез о механизмах образования грязевых вулканов основаны на представлениях, что водная и газовая компоненты флюидов выступают иницирующими факторами в формировании зон аномально высокого пластового давления (АВПД), которыми характеризуются грязевулканические очаги. Как правило, происхождение грязевых вулканов связывают с осадочным циклом преобразования органического и минерального вещества или тектоническими напряжениями, способствующими уплотнению осадочной тощи и интенсивному отжатию газодонных флюидов (Лаврушин и др., 2015; Холодов, 2002; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017).

Появившийся высокий интерес к изучению геохимических параметров грязевулканических выбросов в 30-40-е гг. XX века во многом был обусловлен выявленной закономерностью распространения грязевых вулканов в районах развития крупных нефтегазовых месторождений. Одними из первых работ, в которых наряду с геологическим описанием грязевых вулканов были представлены также результаты исследований химического состава грязевулканических вод, являются научные труды А.И. Косыгина «Воды грязевых вулканов Западной Туркмении» (1935), В.В. Белоусова и Л.А. Яроцкого «Грязевые сопки Керченско-Таманской области: условия их возникновения и деятельности» (1936), А.А. Якубова «Грязевые вулканы Апшеронского полуострова» (1937), И.М. Губкина и С.Ф. Федотова «Грязевые вулканы Советского союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции» (1939). Гидрохимические исследования грязевых вулканов

этого периода приводят авторов к выводу, что по своему химическому составу грязевулканические воды весьма близки к пластовым водам нефтегазовых месторождений, поэтому многие полагали, что подобное сходство не является случайным, а свидетельствует об их генетическом родстве.

Важное место в истории последующих гидрогеохимических исследований грязевых вулканов занимают работы ученых из Азербайджана – А.А. Якубова и Ад.А. Алиева. В 1980 г. под редакцией А.А. Якубова вышла коллективная монография «Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью», обобщающая большую часть известных на тот момент геолого-геохимических сведений по всем грязевулканическим регионам СССР (Якубов и др., 1980). С этого времени был начат новый этап в изучении грязевых вулканов Керченского и Таманского п-овов, Восточной Грузии, Азербайджана, Юго-Западной Туркмении, о. Сахалин. Кроме того, незадолго до этого А.А. Якубовым и Ад.А. Алиевым был издан фундаментальный научный труд «Грязевые вулканы» (1978), в котором были совместно рассмотрены грязевые вулканы не только СССР, но и зарубежных стран (Якубов, Алиев, 1978). Отдельные разделы в указанных работах посвящены комплексным геолого-геохимическим исследованиям продуктов деятельности грязевых вулканов – водам, газам и сопочной брекчии. Для грязевулканических вод приводится не только общая характеристика химического состава, а также сведения о содержании в них ряда микрокомпонентов – йода, бора, брома и ртути. Особое внимание было уделено сопоставлению вещественного состава грязевулканических вод с водами нефтегазовых месторождений, по результатам которого были сделаны выводы о значительном сходстве этих вод, в том числе и по содержанию анализируемых микрокомпонентов, что, по мнению авторов, дополнительно свидетельствует о генетической связи грязевого вулканизма с месторождениями углеводородов. В то же время в работе (Куришко и др. 1968), посвященной гидрогеологическим исследованиям грязевого вулканизма Керченского п-ова, было высказано альтернативное предположения по поводу обогащения грязевулканических вод такими микрокомпонентами как йод, бор, бром, мышьяк, и литий, поступление которых здесь связывали с магматическими процессами.

Результаты масштабных гидрогеохимических исследований грязевых вулканов этого периода нашли свое отражение и в работе (Лагунова, Гемп, 1978). В указанной работе обсуждаются гидрогеохимические данные для большого количества грязевых

вулканов, действующих на территории бывшего СССР. Исследованиями были охвачены грязевые вулканы Керченского и Таманского п-овов, Восточной Грузии, Азербайджана, Западного Туркменистана и о. Сахалин. Выводы, полученные в данной работе, базируются на обширном фактическом материале для этого времени (всего было проанализировано около 200 проб грязевулканических вод). Помимо общего ионно-солевого состава для грязевулканических вод были определены содержания широкого перечня микрокомпонентов, включая бор, рубидий, цезий, стронций, фосфор, ртуть, бром, йод, мышьяк, фтор. На основании проведенных комплексных исследований было высказано предположение, что основными факторами, определяющие гидрогеохимические особенности грязевых вулканов, являются мощность осадочного чехла и геотектонический режим в регионе. В частности, для грязевых вулканов в таких регионах как о. Сахалин, Керченский и Таманский п-ов, для которых свойственны небольшая мощность осадочного чехла и повышенная геотектоническая активность, были установлены высокие содержания в водах HCO_3^- , бора и других микрокомпонентов, а также CO_2 в составе свободных газов. В то время как для грязевых вулканов в районах с менее высокой геотектонической активностью, но более мощным осадочным чехлом, к которым можно отнести территории Азербайджана и Западного Туркменистана, химический состав вод отличается большей пестротой, в основном они менее щелочные с высокой минерализацией, более низким содержанием бора и концентрации CO_2 в составе свободных газов для большинства вулканов здесь существенно ниже (Лагунова, Гемп, 1978).

Переломным моментом в исследованиях грязевых вулканов стало изучение стабильных изотопов водорода и кислорода в грязевулканических водах, что позволило судить о генетическом происхождении этих вод. В работах (Ветштейн, 1982; Селецкий и др., 1984; Селецкий, 1991) на большом фактическом материале были рассмотрены закономерности распределения значений δD и $\delta^{18}\text{O}$ в подземных водах Западного Туркменистана и Азербайджана, в том числе и в водах грязевых вулканов. Сравнение величин δD и $\delta^{18}\text{O}$ в пластовых и грязевулканических водах показало, что две категории не идентичны по изотопному составу. Грязевулканические воды характеризуются более высокими значениями δD и $\delta^{18}\text{O}$, чем пластовые воды. На основании проведенных исследований было установлено, что наблюдаемые значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах указывают на их происхождение в результате дегидратации

глинистых минералов. При этом авторами указанных работ не исключались также и другие возможные процессы, оказывающие влияние на формирование изотопного состава грязевулканических вод, например, изотопный обмен с вмещающими породами.

В настоящее время грязевые вулканы являются объектами исследований различных наук геологического цикла, их изучение связано с решением разнообразных теоретических и практических вопросов геохимии, геофизики, литологии, минералогии, геоморфологии и т.д. Исследования геохимических аспектов грязевулканической деятельности вызывают неослабевающий интерес как отечественных, так и зарубежных ученых, что выражается в большом количестве работ по этой проблематике, опубликованных за последние годы. Результаты современных гидрогеохимических исследований грязевых вулканов изложены в работах (Буякайте и др., 2014; Никитенко, Ершов, 2020b; Лаврушин и др., 1996; Лаврушин и др., 2003; Лаврушин и др., 2005; Лаврушин и др., 2015; Лаврушин и др., 2021; Capozzi, Picotti, 2002; Chao et al., 2013; Dia et al., 1999; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; Minissale et al., 2000; Martinelli, Judd, 2004; Mazzini et al., 2009; Madonia et al., 2011; Nakada et al., 2011; Oppo et al., 2014; Ray et al., 2013; You et al., 2004). При этом благодаря развитию методов химического анализа, гидрогеохимические исследования грязевых вулканов сегодня вышли на новый уровень – для грязевулканических вод помимо основных компонентов ионно-солевого состава определяется широкий спектр микрокомпонентов, редкоземельных элементов и изотопных показателей. География гидрогеохимических исследований грязевых вулканов за последние годы также довольно расширилась. В литературе появились гидрогеохимические сведения для грязевых вулканов Аляски, Грузии, Тайваня, Италии, Китая, Тринидада и Тобаго, Индии (Андаманские о-ва), Японии (о. Хонсю). Наибольшее количество публикаций в последнее время было посвящено грязевым вулканам Азербайджана, Таманского п-ова, а также Тайваня, тогда как для некоторых грязевулканических провинций гидрогеохимические исследования проводились только один раз.

Современные гидрогеохимические исследования грязевых вулканов преимущественно проводятся с целью установления источников и направленности постседиментационных преобразований водной фазы грязевулканических флюидов. Многие исследователи придерживаются мнения, что основным источником водной компоненты грязевулканического вещества являются седиментационные воды морского

генезиса, эволюция которых связана с литогенезом осадочных пород. При интерпретации данных о химическом составе грязевулканических вод широко используется модель смешения вод из разных источников – преимущественно исходных седиментационных морских вод с метеорными и дегидратационными водами.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных данной проблематике, существует ряд нерешенных актуальных вопросов, касающихся геохимических аспектов грязевулканических вод. В большинстве рассматриваемых публикаций, как правило, приводятся данные для одного или нескольких грязевых вулканов из одного региона или же рассматривается какая-либо грязевулканическая провинция в целом. Время от времени все же появляются крупные обзорные работы, в которых подводятся общие итоги исследований грязевого вулканизма последних лет (например, Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017). Подобные обзоры дают возможность получить общие представления по проблематике грязевого вулканизма, выявить современные тренды исследований в этой области, оценить степень изученности различных грязевулканических провинций. В то же время работы, в которых проводятся глобальные обобщения и/или сравнительный анализ гидрогеохимических данных для разных грязевулканических провинций, в настоящее время практически отсутствуют, что подтверждает актуальность проведенных в настоящей работе исследований.

Необходимость обобщения гидрогеохимических данных грязевых вулканов из разных регионов Земли имеет важное значение для поиска критериев, позволяющих проводить типизацию и разграничение флюидных систем, имеющих схожие морфологические признаки (Никитенко, Ершов, 2021a; Ершов и др., 2019; Никитенко, 2020d; Ershov et al., 2019; Procesi et al., 2019). Флюидная активность недр проявляется в многообразии геоморфологических форм разгрузки подземных флюидов на земную поверхность – грязевые и магматические вулканы, термальные источники, грязевые котлы, гейзеры и т.д. Часто для разграничения (классификации) флюидных систем используются геоморфологические характеристики. Однако разграничение, основанное только на морфологии геологических объектов, является субъективным. Строгое определение термина «грязевой вулкан», которое позволяло бы четко разграничить проявления грязевого вулканизма и другие похожие флюидные системы в настоящее время отсутствует. Согласно («Геологический словарь», 1978) грязевой вулкан представляет собой «большой холм плоско-конической формы, сложенный целиком или

только с поверхности сопочными отложениями и обладающий на вершине воронкообразным кратером и уходящим на глубину каналом, из которого периодически или непрерывно выделяются газ, вода иногда с пленками нефти, обломки пород и сопочная грязь; последняя растекается по склону сопки, наращивая сопочный конус». Очевидно, что данное определение построено только на геоморфологических характеристиках данного природного явления и является достаточно неопределенным, позволяя относить к нему не только грязевые вулканы, но и другие флюидные системы. Например, нередки случаи, когда к грязевым вулканам относят грязевые котлы на магматических вулканах, что вызывает путаницу при обсуждении вопросов, касающихся, в частности, закономерностей географического распределения грязевых вулканов на планете. В этой связи для более надежной идентификации грязевых вулканов среди флюидных систем другого генезиса необходимо использовать не только морфологические признаки, но и геохимическую характеристику разгружаемых ими подземных флюидов. Важно также учитывать, что для грязевых вулканов характерна фокусированная разгрузка подземных флюидов, которая сопровождается периодическими пароксизмами. Комбинация указанных критериев более точно характеризует явление грязевого вулканизма. Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, в том числе, направлены и для решения проблемы отсутствия четкого определения для грязевого вулкана. Систематизация и анализ общемировых геохимических данных вод грязевых вулканов позволит определить для них наиболее характерные значения основных компонентов химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава, которые в перспективе возможно использовать для идентификации грязевых вулканов среди флюидных систем другого генезиса.

Водогрязевые выбросы грязевых вулканов используются в качестве бальнеологического ресурса для лечения различных заболеваний опорно-двигательного аппарата, нервной системы, кожных покровов, желудочно-кишечного тракта и т.д. (Эфендиева и др., 2013). Бальнеологическая ценность грязевулканических выбросов определяется их обогащением различными специфическими компонентами. В частности, воды грязевых вулканов содержат в своем составе широкий перечень различных микрокомпонентов, включая к тому же и высокотоксичные металлы (Никитенко, 2020е; Никитенко, Ершов, 2020а). Оценка бальнеологического потенциала грязевулканических выбросов, а также возможные ограничения их использования в

лечебном отношении, в том числе, основываются и на изучении химического состава грязевулканических вод.

Отметим также, что в основе большинства геохимических исследований грязевулканических вод лежат аналитические определения небольшого количества проб на одном вулкане. Иногда интервал времени между повторными опробованиями одного и того же вулкана может составлять десятки лет. Результаты таких повторных исследований могут довольно сильно различаться, что может привести к ошибкам при интерпретации гидрогеохимических данных. При этом известно, что грифоны в пределах одного грязевого вулкана могут выносить на земную поверхность воды, различающиеся по химическому составу, что оставляет открытым вопрос об однородности источников грязевулканического вещества и единстве процессов их формирования. Таким образом, закономерности изменения химического состава грязевулканических вод во времени и в пространстве (в пределах поля одного вулкана) изучены недостаточно (Ершов и др., 2016). Изучить такие закономерности представляется возможным только при проведении мониторинговых наблюдений на грязевом вулкане с систематическим отбором проб. Исследования, проводимые в режиме мониторинга, позволяют судить об интенсивности и причинах пространственно-временных вариациях химического состава грязевулканических вод. Прежде всего, такие исследования имеют важное значение для поиска геохимических индикаторов, отражающих степень грязевулканической активности. Геохимические индикаторы необходимы для своевременного распознавания потенциально опасных участков проявлений грязевого вулканизма, когда грязевые вулканы плохо выражены в рельефе или недоступны для визуального распознавания (например, которые длительное время находятся в состоянии покоя). Гидрогеохимический мониторинг на грязевых вулканах ранее не проводился. Детальный (по продолжительности, периодичности наблюдений, количеству опробованных грифонов) мониторинг впервые был выполнен автором в 2015–2016 гг. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (Никитенко, 2016а; Никитенко и др., 2017).

ГЛАВА 2. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу диссертационного исследования положены литературные сведения, а также собственные данные об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химическом составе вод наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах – Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США (Аляска), Тринидаде и Тобаго, Тайване, Туркменистане и Японии (о. Хонсю). В общей сложности исследованиями охвачено около 200 действующих грязевых вулканов из перечисленных регионов. Для грязевых вулканов о. Сахалин совместно с литературными данными использовались результаты собственных гидрогеохимических исследований, которые были получены в полевых сезонах 2015–2017 гг. при личном участии автора. Собранные литературные данные и результаты собственных химико-аналитических исследований были сведены в единые базы данных химических и изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) показателей для вод грязевых вулканов. Созданные базы данных послужили основой для анализа глобальных (общих) и региональных (специфических) закономерностей формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод.

2.1. Основные районы проявления наземного грязевого вулканизма и их геологические условия

Грязевой вулканизм представляет собой довольно распространенное геологическое явление (рис. 2.1.1). По современным оценкам, на Земле насчитывается более 2500 грязевых вулканов, расположенных как на континентах, так и на дне морей и океанов (Алиев и др., 2015). Области развития грязевого вулканизма приурочены к районам с большой мощностью осадочного чехла и часто сопряжены с крупными нефтегазовыми бассейнами. Географическое распределение грязевых вулканов закономерным образом контролируется размещением альпийских горных сооружений – подавляющее большинство вулканов сконцентрировано в пределах Альпийско-Гималайского (Средиземноморского) и Тихоокеанского орогенических поясов (Холодов, 2012). В геодинамическом отношении можно считать, что области распространения грязевых вулканов в первом приближении соответствуют двум типам

границ литосферных плит – зонам субдукции и континентальной коллизии (Dimitrov, 2002). В пределах Тихоокеанского пояса выделяются активные континентальные окраины, являющиеся зонами субдукции, тогда как Альпийско-Гималайский пояс является наиболее ярким примером проявления континентальной коллизии.

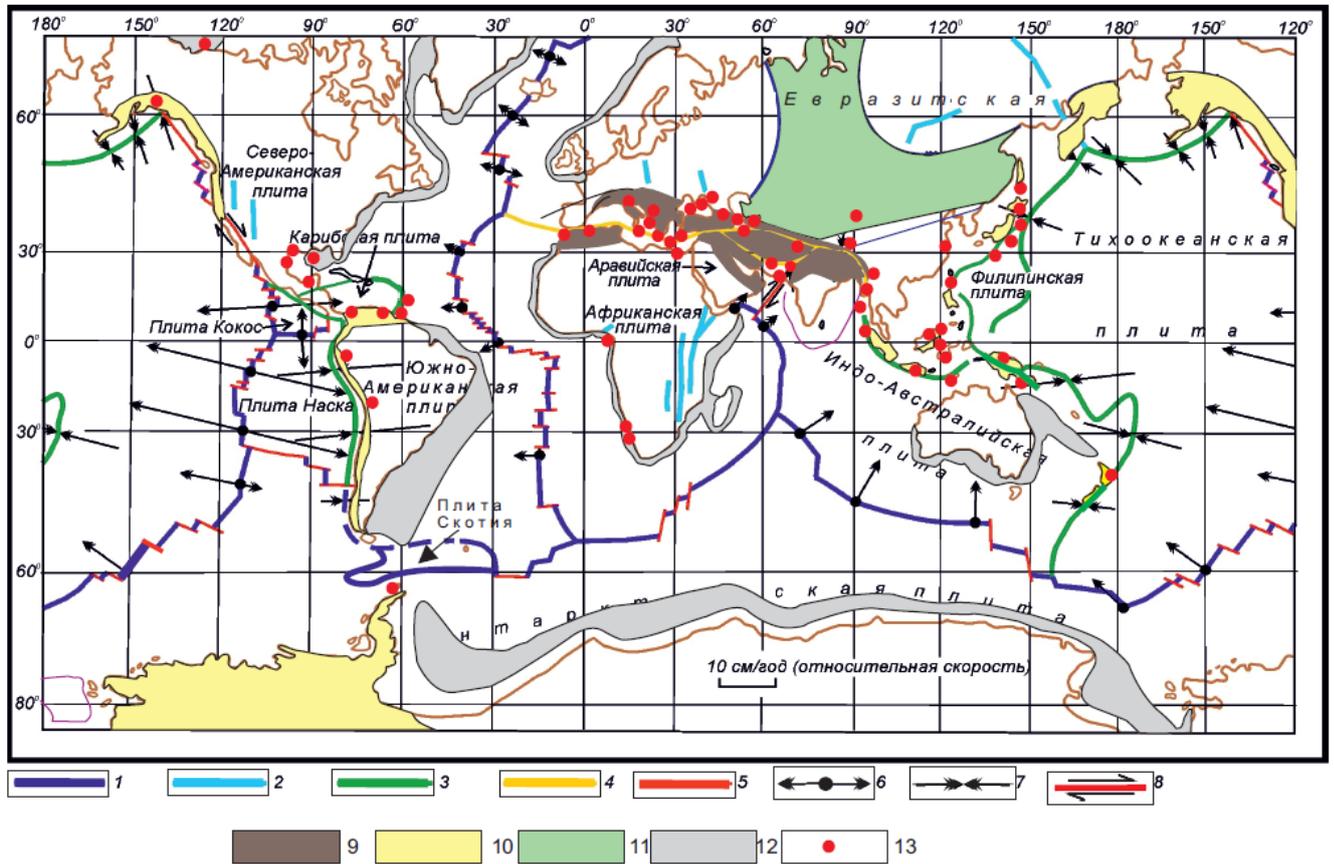


Рисунок 2.1.1. Географическое распределение грязевых вулканов Земли и их тектоническое положение (Алиев и др., 2015): 1–2 – дивергентные границы литосферных плит: 1 – срединно-океанические хребты, 2 – континентальные рифты; 3–4 – конвергентные границы литосферных плит: 3 – зоны субдукции, 4 – зоны коллизии; 5 – трансформенные границы; 6–7 – направления движения плит: 6 – раздвижения, 7 – сближения, 8 – направление сдвигового смещения; 9–11 – подвижные пояса: 9 – Альпийско-Гималайский (Средиземноморский), 10 – Тихоокеанский (Западно-Тихоокеанский и Восточно-Тихоокеанский), 11 – Центрально-Азиатский (Урало-Монгольский); 12 – пассивные континентальные окраины; 13 – области развития грязевого вулканизма.

В пределах Тихоокеанского пояса располагаются грязевые вулканы Аляски, о. Сахалин, Тайваня и Японии, в зоне Альпийско-Гималайского пояса – Италии,

Туркменистана, Азербайджана, Грузии, Керченского и Таманского п-овов. Однако не все рассматриваемые регионы укладываются в схему, предложенную в работе (Dimitrov, 2002). В частности, согласно работе (Dimitrov, 2002), грязевые вулканы Южного Тринидада приурочены к тектонически сложной и неоднозначной границе между Карибской и Южно-Американской литосферными плитами, а грязевые вулканы Китая расположены за пределами активных тектонических поясов.

Районы развития грязевого вулканизма характеризуются определенными геологическими условиями. В большинстве случаев грязевые вулканы приурочены к предгорным и межгорным впадинам, где в прошлые геологические эпохи происходило наиболее интенсивное накопление мощных толщ терригенно-глинистых кайнозойских отложений. Мощность осадочного чехла в крупных грязевулканических провинциях составляет 10–20 км (Холодов, 2012). В этом отношении наиболее ярким примером является Южно-Каспийский осадочный бассейн, где в плиоцен-четвертичное время наблюдалось лавинное (до 3 км/млн лет) осадконакопление и сформировался мощный (около 25 км) осадочный комплекс (Фейзулаев, 2013). Как следствие, наиболее масштабное распространение грязевой вулканизм получил в восточной части Азербайджана и прилегающей акватории Каспийского моря.

В геологическом строении грязевых вулканов преобладающую роль играют отложения кайнозойского комплекса. Но в редких случаях имеются также сведения о меловом возрасте фрагментов грязевулканической брекчии. Самыми древними отложениями, вскрытыми грязевулканическими каналами, являются отложения юрского периода (Якубов, Алиев, 1978; Якубов и др., 1980). Возраст наиболее древних обломков пород, извергаемых вулканами, позволяет косвенно оценить глубины залегания «корней» или очагов грязевулканических систем. Согласно стратиграфическим данным, корни наиболее крупных и активных грязевых вулканов располагаются на глубинах от 7 до 15 км (Алиев и др., 2015).

Немаловажным условием развития грязевулканических систем является наличие тектонических нарушений и зон трещиноватости пород, посредством которых происходит миграция и разгрузка подземных флюидов на земную поверхность (Холодов, 2019). Нередко тектонические разломы рассматриваются, как главный фактор образования грязевых вулканов (Каракин и др., 2001; Кузнецов, Каракин, 2002). Однако генетическая связь между тектоническими нарушениями и механизмами формирования

грязевулканических систем не доказана. Тем не менее, пространственное распространение грязевых вулканов тесно связано с положениями глубинных разломов. Например, грязевые вулканы в Азербайджане сгруппированы в ряды, вытянутые в двух взаимно перпендикулярных направлениях, которые соответствуют расположению разломов и сбросов в регионе (Холодов, 2019). Аналогичная тенденция довольно четко прослеживается и на территории о. Сахалин, где большая часть грязевых вулканов приурочена к Центрально-Сахалинскому глубинному разлому, а расположение грифонов на этих вулканах соответствует простиранию разлома.

Грязевые вулканы Азербайджана. Южно-Каспийская грязевулканическая провинция, занимающая территорию Азербайджана и прилегающую акваторию Южного Каспия, является крупнейшим в мире районом развития грязевого вулканизма. По современным оценкам в ней насчитывается около 200 наземных и более 150 подводных вулканов (Алиев и др., 2015). Грязевые вулканы в Азербайджане встречаются на Абшеронском п-ове, в Шамахи-Гобустанском районе, на Самур-Девичинской низменности, юго-восточной Ширванской равнине, на Апшеронском и Бакинском архипелагах, а также в глубоководной части Каспийского моря (Алиев и др., 2015). По количеству вулканов, разнообразию их морфологических форм, а также довольно активной пароксизмальной деятельности этот регион не имеет аналогов в мире. На этом основании Южно-Каспийская провинция по праву считается классической областью проявления грязевого вулканизма.

С геотектонической позиции грязевой вулканизм в Азербайджане наиболее активно проявился вдоль западного борта Южно-Каспийской впадины, окаймляющей юго-восточное погружение Кавказа и находящей свое тектоническое продолжение в Куринской межгорной депрессии (Байрамов, Горин, 1953). Южно-Каспийская впадина является одной из крупнейших областей прогибания земной коры в системе Альпийского складчатого пояса не только по площади распространения, но и по мощности накопившейся осадочной толщи. Мощность осадочного чехла здесь достигает 25–30 км («Геология Азербайджана...», 2008). Структурные элементы впадины отличаются сложной тектоникой, наличием крупных региональных разломов, сильной дислоцированностью и диапиризмом.

Куринская депрессия является одним из крупнейших элементов тектонической структуры Азербайджана. Впадина занимает около одной трети его территории и уходит

на запад в пределы Грузии (Байрамов, Горин, 1953). На территории Азербайджана впадина представлена Средне-Куринским и Нижне-Куринским сегментами. Наиболее масштабно грязевой вулканизм развит в ее нижнем сегменте. Прогиб Нижне-Куринской впадины заполнен мезозой-кайнозойскими отложениями, из которых около половины приходится на долю плиоцен-четвертичного комплекса. Общая мощность осадочного чехла в Нижне-Куринской депрессии достигает местами 16–20 км («Геология Азербайджана...», 2005).

Стратиграфический возраст и глубина залегания «корней» грязевых вулканов Азербайджана связаны с майкопскими образованиями олигоцен-нижнемиоценового возраста, погребенными на глубине 4–10 км (Inan et al., 1997). Однако среди твердых выбросов вулканов встречаются терригенные и карбонатные породы от молодых плиоценовых отложений до древних образований мезозойского возраста (Якубов, Алиев, 1978). Грязевые вулканы в Азербайджане тесно связаны с нефтегазоносными структурами – свыше 70% всех месторождений нефти и газа в регионе пространственно сопряжены с одним или более (до 6–8) грязевыми вулканами («Геология Азербайджана...», 2008). Кроме того, отмечается, что около 40 вулканов в Азербайджане обильно выделяют нефть на земную поверхность (Алиев и др., 2015).

Грязевые вулканы Грузии. В Грузии грязевые вулканы расположены в пределах двух крупных морфологических единиц – на северном и южном склонах восточного погружения Кахетинского хребта, а также в Южной (Степной) Кахетии (Алиев и др., 2015). Всего здесь насчитывается 13 грязевых вулканов, часть из которых находится на пограничной с Азербайджаном территории. В геотектоническом отношении грязевые вулканы приурочены к Кахетинско-Дашюзской и Чатминско-Геокчайской зонам поднятий, а также в Мирзаано-Арешской зоне опускания – структурным единицам второго порядка Средне-Куринской впадины (Алиев и др., 2015). Мощность осадочного чехла в среднем сегменте Куринской депрессии достигает 13–14 км (Краснопевцева и др., 1977). Нижний структурный этаж впадины слагают отложения мезозойского комплекса мощностью 4–6 км. Верхний структурный этаж представлен молассовыми комплексами палеогена, неогена и четвертичного возраста, преобладающими среди них являются породы майкопской (5–6 км) и ширакской (2–2,5 км) свит (Раджабов и др., 1985). В твердых выбросах грязевых вулканов преимущественно встречаются породы палеоген-миоценового возраста (Якубов, 1978). Для грязевых вулканов Грузии, как и

для вулканов Азербайджана, характерны примеси нефти в составе разгружаемых флюидов.

Грязевые вулканы Туркменистана. Грязевой вулканизм в Туркменистане широко развит в юго-западной части страны, а также на прилегающем шельфе Каспийского моря. Общее количество вулканов здесь составляет 48, из них 27 расположены в акватории Южного Каспия (Алиев и др., 2015). Геотектоническое положение наземных грязевых вулканов соответствует Западно-Туркменской впадине, которая входит в состав обширной Южно-Каспийской области прогибания и представляет собой структурный аналог ее западной, азербайджанской, части по геологическому строению, нефтегазоносности, характеру складчатости, а также по развитию грязевого вулканизма (Геология Азербайджана...», 2008; Якубов и др., 1980). Грязевые вулканы Западно-Туркменской впадины расположены в Прибалханской депрессии в пределах Гограньдаг-Окаремской и Прибалханской зон поднятия, где они связаны с крупными региональными разломами широтного и субмеридионального простирания (Есиков, 1979). В геологическом строении впадины принимают участие отложения плиоценового и четвертичного возраста. Общая мощность осадочного комплекса Западно-Туркменской впадины достигает 25 км (Ghassemi, Gazanti, 2019). Основным источником сопочной брекчии грязевых вулканов выступает майкопская свита олигоцен-миоценового возраста, которая также является материнской для залежей нефти и газа (Orro et al., 2014). Отмечается, что среди твердых выбросов грязевых вулканов Юго-Западного Туркменистана встречаются и более древние породы палеогенового и мелового возраста (Есиков, 1979; Orro et al., 2014).

Грязевые вулканы Индии. Грязевые вулканы в Индии локализируются на Андаманском архипелаге и в северо-восточной части страны, в штате Ассам. Наиболее активно грязевой вулканизм проявился на Андаманских о-вах, где сосредоточено 11 вулканов, шесть из которых расположены на о. Баратанг, два – на Среднем Андамане, три – на Северном Андамане. Тогда как в северо-восточной части Индии, в пределах Ассамской впадины, установлено только одно грязевулканическое проявление (Алиев и др., 2015). В настоящей работе рассматриваются грязевые вулканы Андаманских о-вов.

Андаманские о-ва расположены в восточной части Бенгальского залива на расстоянии около 1300 км от побережья Индии. Группа Андаманских о-вов совместно с Никобарскими островами выступают морской границей, отделяющей Бенгальский залив

на западе от Андаманского моря на востоке (Srivastava et al., 2021). Андаманские о-ва являются частью внешней дуги Сунда-Андаманской (Зондской) субдукционной зоны на границе Индо-Австралийской и Евразийской тектонических плит (Gahalaut et al., 2010). С тектонической позиции грязевые вулканы соответствуют Андаманскому прогибу, в пределах которого они приурочены к разрывными нарушениями типа надвиг (Алиев и др., 2015). Осадочный разрез Андаманского бассейна выполнен мезозойско-кайнозойскими отложениями общей мощностью около 4–5 км и представлен следующими стратиграфическими комплексами: верхнемеловой-палеоцен-эоценовый, олигоценый, миоценовый и четвертичный («Литоология мезозойско-кайнозойского...», 1987). Среди твердых выбросов грязевых вулканов Андаманских о-вов в основном встречаются зеленые сланцеватые глины, сланцы, алевролиты и песчаники от верхнего мела до среднего эоцена (Badve et al., 1984; Ling et al., 1995).

Грязевые вулканы Тайваня. На Тайване грязевые вулканы развиты в южной части острова, а также на прилегающей к нему с юго-запада акватории Южно-Китайского моря. В общей сложности здесь насчитывается 56 грязевых вулканов, 17 из них расположены на западном и восточном побережьях, остальные 39 вулканов локализируются в Южно-Китайском море (Алиев и др., 2015).

Геодинамическое положение о. Тайвань соответствует области взаимодействия Евроазиатской и Филиппинской плит (Suppe, 1980; Teng, 1990). В районе о. Тайвань плита Филиппинского моря погружается под Азиатский континент вдоль желоба Рюкю, а океаническая кора глубоководной котловины Южно-Китайского моря погружается под плиту Филиппинского моря вдоль Манильского желоба. Чрезвычайно сложное тектоническое строение обуславливает высокую сейсмическую активность данного региона. Молодой орогенный пояс о. Тайвань включает интенсивно смятый и разбитый на длинные узкие блоки фундамент мезозойского возраста, перекрытый кайнозойскими осадочными отложениями (Гильманова и др., 2002). Всего в структуре острова выделяют пять морфотектонических зон, разделенных крупными глубинными разломами север-северо-восточного простирания (перечислены с запада на восток): Прибрежная низменность (Coastal Plane), Западное предгорье (Western Foothills), поднятие Центрального хребта (Central Range, которое включает Hsuehshan Range, Backbone Range и метаморфический комплекс Tananao) и Береговой хребет (Coastal Range) (You et al., 2004). Прибрежная низменность и Западное предгорье сложены

толщей обломочных пород миоцен-плейстоценового возраста. Центральный хребет образован метаморфическими породами от мезозойского до позднего палеозойского возраста. Береговой хребет состоит из вулканических пород миоценового возраста, перекрытых отложениями плиоцена (Teng, 1990; Liu et al., 1997). Грязевые вулканы на о. Тайвань приурочены к антиклинальным и разломным зонам в пределах Прибрежной равнины и Западного предгорья на юго-западе, а также в районе Берегового хребта на юго-востоке (Liu et al., 1997; Chao et al., 2013; You et al., 2004). Некоторые грязевые вулканы на о. Тайвань расположены в пределах нефтяных месторождений, а также в зонах развития газогидратов (Алиев и др., 2015).

Грязевые вулканы Италии. Грязевые вулканы в Италии образуют провинции в северной, центральной и южной частях страны, включая о. Сицилия. Также грязевой вулканизм здесь развит на южном шельфе и прилегающей юго-восточной части Тирренского моря. Всего в Италии установлено около 70 грязевых вулканов (Алиев и др., 2015).

Основной структурной единицей Италии являются Апеннины, которые служат границей между Евразийской, Африканской и Адриатической тектоническими плитами (Palano, 2014). Грязевые вулканы Северной и Центральной Италии расположены вдоль внешней границы Апеннинского складчатого пояса (Minissale et al., 2000). На территории Северной Италии грязевые вулканы приурочены к Адриатической внутрискладчатой межгорной впадине и соответствуют южному борту Паданского прогиба. Осадочный разрез прогиба выполнен комплексом мезокайнозойских отложений, мощность которых достигает 15 км. Область развития грязевого вулканизма на о. Сицилия приурочена к внешнему склону Апеннино-Магрибского складчато-надвигового пояса и соответствуют северной бортовой части Сицилийского прогиба. Этот прогиб выполнен мезозойско-кайнозойскими отложениями, дислоцированными в сложно построенные складки, разбитые дизъюнктивными нарушениями. В наиболее опущенной части Сицилийского прогиба мощность кайнозойских отложений составляет около 7 км (Алиев и др., 2015; Bonini, 2009). Среди твердых выбросов грязевых вулканов Италии установлены преимущественно породы миоценового возраста, а стратиграфический возраст наиболее древних обломков пород, встреченных в грязевулканической брекчии, соответствует позднему эоцену (Carozzi, Picotti, 2002).

Грязевые вулканы Китая. В Китае грязевые вулканы расположены в северо-западной части страны – в Джунгарском и Турфанском осадочных бассейнах, в северной части Тибетского плато, западной, восточной и южной частях Центрального Китая, а также на континентальном склоне Восточно-Китайского моря. Всего на территории Китая и прилегающей акватории Восточно-Китайского моря установлено около 150 грязевулканических проявлений (Алиев и др., 2015). В данной работе рассматриваются грязевые вулканы, размещенные вдоль южной окраины Джунгарского осадочного бассейна на северо-западе Китая.

Джунгарский бассейн входит в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса и образует неотектоническую впадину грабеннообразного строения. Джунгарская впадина является одной из крупнейших депрессий западной части Китая, которая отличается сложной тектоникой – здесь выделяют 10 крупных разломов преимущественно северо-восточного и северо-западного простирания, а в прибрежных частях впадина осложнена складками приразломного типа и флексурами. Разрез Джунгарской впадины представлен континентальными и морскими отложениями от карбона до неогена общей мощностью около 13 км (Высоцкий и др., 1990). Грязевые вулканы в пределах Джунгарской впадины расположены на ее южном борту – Урумчинском предгорном прогибе, где установлено три линии антиклинальных складок. Все складки осложнены продольными разрывами и характеризуются резкой асимметричностью. Грязевые вулканы зафиксированы в сводовых частях локальных складок второй линии, сложенных породами мезозойского и эоценового возраста (Алиев и др., 2015). В Джунгарском осадочном бассейне известны многочисленные нефтегазовые месторождения (Zheng et al., 2010). Залежи нефти и газа установлены здесь и в пределах развития грязевулканических структур. По имеющимся данным, твердые выбросы грязевых вулканов Джунгарского бассейна представлены глинистыми сланцами мезозойского и кайнозойского возраста (Nakada et al., 2011). Кроме того, для большинства грязевых вулканов отмечаются примеси нефти в составе разгружаемых флюидов (Nakada et al., 2011).

Грязевые вулканы США. Грязевые вулканы в США расположены на территории Южной Аляски в пределах бассейна реки Коппер. Грязевые вулканы здесь образуют две группы – Tolsona и Klawasi. Группа вулканов Klawasi примыкает непосредственно к горам Врангеля и включает в себя три грязевых вулкана. Группа вулканов Tolsona

расположена в 55 км к западу от группы Klawasi и состоит из четырех грязевых вулканов (Motyka, 1989).

Аляска является крайним северным сегментом горной системы Кордильер Северной Америки (Хаин, 2001). Ввиду сложного геологического строения территорию Аляски подразделяют на несколько провинций – Северную, Центральную и Южную, кроме того, в самостоятельную провинцию выделяют Алеутскую островную дугу. В пределах Южной Аляски, где свое распространение получили грязевые вулканы, расположены горные сооружения Аляскинского и Алеутского хребтов, горные цепи Чугач, Врангеля и Св. Ильи, разделенные межгорными низменностями (Егизаров, 1969). Южная Аляска является областью молодого активного магматического вулканизма – цепь вулканов протянулась вдоль Аляскинского п-ова до горного хребта Врангеля (Хаин, 2001; Wei et al., 2021). Тектонически грязевые вулканы Южной Аляски приурочены к грабенообразной межгорной впадине Copper River (Motyka et al., 1989). На севере впадина примыкает к Аляскинскому хребту, на западе к горам Талкитна, на юге к горам Чугач, а на востоке к горам Врангеля («Очерк строения...», 1963). Геологический разрез впадины Copper River представлен горными породами от палеозойского до четвертичного возраста и состоит из сланцевых глин и песчаников, которые местами связаны с базальтовыми и андезитовыми лавами (Bennett et al., 2002). По бортам впадины, где она врежется в мезозойские геоантиклинальные и геосинклинальные элементы – прогибы Аляскинского хребта и Мадануска, поднятия Талкитна и Селдовия – выходят палеозойские или мезозойские образования («Очерк строения...», 1963). Отмечается, что в районе распространения грязевых вулканов в интервале глубин от 0,3 до 60 м установлены вечномёрзлые толщи горных пород (Алиев и др., 2015). Широкое распространение на данной территории получили мощнейшие угленосные комплексы, имеющие преимущественное континентальное происхождение, также здесь предполагается наличие нефтегазовых месторождений.

Грязевые вулканы Тринидада и Тобаго. Грязевые вулканы Тринидада и Тобаго локализируются в центральной и южной частях острова, а также на восточном континентальном склоне Атлантического океана. В общей сложности здесь установлено около 200 грязевых вулканов, примерно 30 из них располагаются на территории острова (Алиев и др., 2015).

Тринидад и Тобаго расположен в бассейне Карибского моря, у северо-восточных берегов Южной Америки. Известно, что Карибский бассейн отличается сложной геодинамической обстановкой, которая сформировалась в результате конвергенции тектонических плит – Карибской, Кокос, Южно-Американской и Северо-Американской (Rodríguez-Zurruteno et al., 2020; Wang et al., 2019). В структуре о. Тринидад выделяют следующие морфотектонические зоны: надвиговые зоны Центрального хребта (Northern Ridge), синклинали Карони (Caroni Syncline), Сипария-Эрин (Siparia Erin Syncline), надвиговые зоны Напариве-Нарива (Napariver-Napariva) и антиклиналь Южного хребта (Southern Ridge Anticline) (Zabanbark, Lobkovsky, 2017). Надвиговая зона Центрального хребта состоит из системы чешуй, сложенных меловыми породами, и надвинутыми на северное крыло синклинали Сипария-Эрин, выполненных на поверхности породами неогена. На западе синклинали Сипария-Эрин ограничена сбросом Лос-Баджос (Los Bajos Fault) северо-западного простирания, по которому ее южный блок (синклинали Эрин) приподнят относительно северного. Антиклиналь Южного хребта отделяет синклинали Сипария-Эрин от крайней южной синклинали пролива Колумба (Высоцкий и др., 1990). Грязевые вулканы на о. Тринидад преимущественно приурочены к антиклинальной зоне Сипария-Эрин, которая является северным продолжением крупного Оринокского осадочного бассейна, в пределах которого установлены промышленные скопления нефти и газа (Бакиров и др., 1971). Оринокская впадина сложена терригенными породами кайнозойского и карбонатно-терригенными образованиями мелового возраста, залегающими на метаморфических породах фундамента. Мощность меловых отложений здесь составляет более 3,5 км, а мощность кайнозойских отложений не превышает 8 км. Среди отложений кайнозойского возраста значительная роль принадлежит породам миоцена и олигоцена, тогда как эоценовые и палеоценовые породы имеют сравнительно небольшую мощность (Высоцкий и др., 1990). В твердых выбросах грязевых вулканов о. Тринидад в основном содержатся обломки пород среднего миоцена (Dia et al., 1999). Отмечается также, что в составе грязевулканических выбросов присутствуют примеси нефти (Deville, Guerlais, 2009).

Грязевые вулканы Японии. Грязевой вулканизм в Японии развит на о-вах Хоккайдо и Хонсю, а также на прилегающей с востока акватории Тихого океана. В общей сложности здесь установлено 26 грязевых вулканов. В районе о. Хоккайдо

расположено девять вулканов, на о. Хонсю – три вулкана, остальные грязевые вулканы находятся в акватории Тихого океана (Алиев и др., 2015).

Регион Японского моря расположен в районе сочленения четырех литосферных плит – Евразийской, Филиппинской, Тихоокеанской и Северо-Американской (или Охотской), что обуславливает сложное геолого-тектоническое строение этой области (Zhao et al., 2021). Япония входит в наиболее сейсмоактивную зону мира, где происходят различные по магнитуде и глубинности землетрясения, которые зачастую сопровождаются цунами. Ввиду довольно сложного геолого-тектонического строения в пределах Японских о-в выделяют несколько структурных зон: Восточный Хоккайдо, представляющий юго-западное окончание Курильской островной дуги; Центральный Хоккайдо, являющийся южным окончанием Сахалино-Хоккайдской складчатой системы; Северо-Восточная Япония, охватывающая северную часть о. Хонсю и п-ов Осима (юго-западная часть о. Хоккайдо); Юго-Западная Япония, включающая южную часть о. Хонсю, о-ва Кюсю и Сикоку, а также группу о-в Рюкю (Хаин, 2001). Граница между Юго-Западной и Северо-Восточной тектоническими областями проходит в меридиональном направлении по о-ву Хонсю на стыке Евразийской и Северо-Американской литосферными плитами (Кропоткин, Шахварстова, 1965).

В настоящей работе рассматриваются грязевые вулканы, расположенные на о. Хонсю, в префектуре Ниигата. Грязевые вулканы здесь приурочены к южной части одноименной впадины, относящейся к складчатой системе Северо-Восточной Японии (Etiope et al., 2011). Осадочный разрез впадины выполнен комплексом кайнозойских, главным образом неогеновых отложений, мощностью более 6 км (Tomaru et al., 2009). Материнской для грязевых вулканов этой области является свита Sugawa миоценового возраста, мощность которой составляет около 800 м (Etiope et al., 2011a).

Грязевые вулканы России (Керченский и Таманский п-ова). На западе России грязевые вулканы расположены на Керченском и Таманском п-овах. Кроме того, грязевые вулканы здесь известны также на территории Западной Кубани, в акваториях Азовского и Черного морей (Алиев и др., 2015). Большинство грязевых вулканов расположено в пределах одной Керченско-Таманской грязевулканической провинции, которая является одной из крупнейших зон развития грязевого вулканизма в мире. В пределах Керченско-Таманской области насчитывается около 100 грязевых вулканов (Алиев и др., 2015).

Положение Керченско-Таманской провинции в зоне сопряжения горно-складчатых систем Большого Кавказа и Горного Крыма обусловили сложное геологическое строение данного района, выраженное в широком развитии разрывной тектоники разных уровней (от глубинных и региональных разломов до мелких разрывных дислокаций), диапиризма, а также мощных толщ глинистых отложений до 13–15 км (Шнюков и др., 1986). В геотектоническом отношении грязевой вулканизм Керченско-Таманской области приурочен к Индоло-Кубанскому передовому и Керченско-Таманскому межпериклинальному прогибам, испытавших интенсивное погружение в мезокайнозойское время (Шнюков и др., 1986). В геологическом разрезе Керченско-Таманской складчатой области выделяют три литологических комплекса: полифациальный с участием грубообломочных моласс надмайкопский (плиоцен-квартер), глинистый майкопский (олигоцен-миоцен) и глубоко залегающий, преимущественно терригенно-карбонатный, подмайкопский (Тверитинова и др., 2015). Отложения майкопской свиты, залегающей на глубинах от 1 до 5 км, являются основным источником сопочной брекчии грязевых вулканов Керченско-Таманской области (Шнюков и др., 1986; Якубов и др., 1980). Однако в выбросах некоторых вулканов были встречены фрагменты и более древних отложений – эоценовых, палеоценовых, меловых и даже верхнеюрских (Шарданов и др., 1962).

Грязевые вулканы России (о. Сахалин). На о. Сахалин традиционно выделяют пять грязевых вулканов – четыре из них расположены в южной и центральной частях острова – в Макаровском, Анивском и Корсаковском районах, и одно грязевулканическое проявление находится на севере – в Ногликском районе, на побережье Ныйского залива Охотского моря (Мельников, Ершов, 2010; Якубов и др., 1980). Поскольку в рамках настоящей работы для грязевых вулканов о. Сахалин проводился детальный сравнительный анализ гидрогеохимических данных, геологические условия данного региона представлены более подробно.

Геолого-тектонические условия о. Сахалин. В тектоническом плане о. Сахалин входит в состав Хоккайдо-Сахалинской аккреционной системы, которая представляет собой крупнейшую «шовную» (межблоковую) структуру на границе Амурской и Охотоморской плит. Эта область представляет собой литосферный блок, вытянутый на 1500 км в субмеридиональном направлении, шириной 100–150 км и мощностью 80–100 км, ограниченный с двух сторон литосферными разломами. Геологическая структура

региона формировалась главным образом в результате активных геодинамических процессов позднемезозойско-кайнозойского времени и продолжает формироваться до сих пор (Харахинов, 2010).

В силу своего тектонического положения и активной геодинамики о. Сахалин характеризуется контрастным рельефом и довольно сложным и неоднородным геологическим строением. Современный горный рельеф о. Сахалин выражен двумя протяженными горными системами, разделяющими остров на западную и восточную половины (Меланхолина, 1973; Мельников, 2010). Западная половина острова представляет собой единое, субмеридионально вытянутое горное сооружение – Западно-Сахалинские горы. Восточная половина острова состоит из разобщенных горных сооружений – сложной системы Восточно-Сахалинских гор в центральной части, Сусунайского и Тонино-Анивского горных хребтов на юге и двух небольших хребтов на п-ове Шмидта на севере. Все горные сооружения острова разделены низменностями или межгорными депрессиями, из которых наиболее крупными являются Тымь-Поронайская, Сусунайская и Муравьевская («Геология СССР...», 1970).

В пределах о. Сахалин выделяют несколько крупных регионов или структурно-фациальных зон (рис. 2.1.2А): Западно-Сахалинскую, Восточно-Сахалинскую, Тымь-Поронайскую, Тонино-Анивскую, Северо-Сахалинскую и Шмидтовскую (Геология СССР..., 1970). Западно-Сахалинский регион – является одной из самых крупных структурно-фациальных зон о. Сахалин, он протягивается примерно на 650 км от р. Виахту на севере до мыса Крильон на юге. Структура региона отчетливо антиклинальная и охватывает территорию Западно-Сахалинских гор, которые состоят из многочисленных параллельных, субмеридионально вытянутых хребтов. В геологическом строении региона принимают участие преимущественно терригенные отложения верхнего мела, палеогена и неогена. Крылья этого антиклинория сложены неогеновыми отложениями, а ядро – палеогеновыми и меловыми. Вероятно, ниже залегают более древние образования палеозойского и мезозойского возраста.

Обнажающиеся в центральной части Западно-Сахалинских гор меловые породы (альбские и верхнемеловые) образуют обширное, вытянутое в меридиональном направлении, поле, именуемое Главным меловым полем Сахалина. Общая мощность этих отложений составляет около 6000 м. Палеогеновые отложения здесь также образуют обширное и весьма протяженное поле, вытянутое параллельно, но к западу от

Главного мелового поля. Мощность палеогеновых отложений составляет 2500–3000 м. Неогеновые отложения, слагающие крылья Западно-Сахалинского антиклинория и его периклинальную часть, по-видимому, также были распространены и в центральной части, но в четвертичное время были полностью уничтожены эрозией. На западе региона отложения неогена залегают согласно, без размыва на отложениях палеогена, тогда как на востоке они несогласно перекрывают смятые в складки меловые отложения или соприкасаются с последними по поверхности тектонических разрывов. Общая мощность неогеновых отложений, как правило, составляет 3000–3500 м. В пределах структурно-фациальной зоны распространены вулканогенные образования – жилы и дайки ранне-среднемиоценовых андезитов и базальтов, среднемиоценовых диоритов, долеритов, диоритовых порфиритов, а также плиоценовые монцониты, эссекситы и сиениты в форме пластовых тел и лакколитов.

Восточно-Сахалинский регион является второй по величине структурно-фациальной зоной о. Сахалин. Регион охватывает территорию Восточно-Сахалинских гор и п-ов Терпения. В геологическом строении региона принимают участие ранне-среднепалеозойские, верхнепалеозойские, юрско-раннемеловые, верхнемеловые и неогеновые отложения, которые резко несогласно залегают на перечисленных выше донеогеновых образованиях. Отложения палеогена здесь не установлены. Чрезвычайно широко в пределах этой зоны распространены четвертичные отложения небольшой мощности, характеризующиеся несогласным залеганием на отложениях более древнего возраста. В тектоническом отношении Восточно-Сахалинская структурно-фациальная зона имеет антиклинальное строение. Крылья этого крупного антиклинория образованы отложениями неогена, а ядро антиклинория сложено меловыми и более древними породами, которые весьма сложно дислоцированы. Особенностью Восточно-Сахалинской структурно-фациальной зоны является более широкое распространение в ее пределах интрузивных образований предположительно палеогенового возраста и гранитоидов, которые слагают крупные массивы. Широкое распространение в данной области получили также дайки и малые интрузии меловых (возможно и более молодых) основных и ультраосновных пород, а также позднеогеновых андезитов и трахиандезитов.

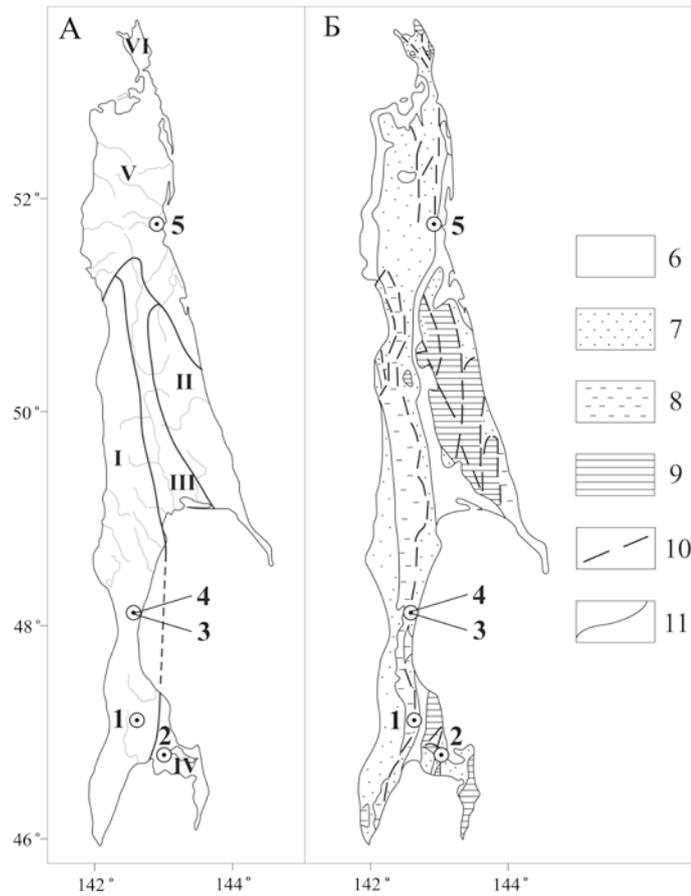


Рисунок 2.1.2. Геолого-тектоническое строение о. Сахалин с указанием расположения участков грязевого вулканизма: 1 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан, 2 – Лесновское грязевулканическое проявление, 3 – Восточный грязевой вулкан, 4 – группа Пугачевских грязевых вулканов, 5 – Дагинское грязевулканическое проявление. А – структурно-фациальные зоны о. Сахалин по («Геология СССР...», 1970): I – Западно-Сахалинская, II – Восточно-Сахалинская, III – Тымь-Поронайская, IV – Тонино-Анивская и Сусунайская, V – Северо-Сахалинская, VI – Шмидтовская. Б – основные геолого-тектонические элементы о. Сахалин по (Мельников и др., 2005) (с изменениями автора): 5 – четвертичный комплекс отложений; 7 – палеоген-неогеновый комплекс отложений; 8 – комплекс меловых отложений; 9 – палеозой-мезозойский комплекс отложений; 10 – основные разрывные дислокации, 11 – стратиграфические границы.

Западно-Сахалинская и Восточно-Сахалинская структурно-фациальные зоны разделены протяженной линейно вытянутой структурой синклинального строения – Центрально-Сахалинским синклином, который протянулся от широты устья р. Тымь до залива Терпения. Пространственно этот регион, именуемый Тымь-Поронайской структурно-фациальной зоной, совпадает с одноименной низменностью, у поверхности

которой залегают четвертичные отложения, скрывающие строение нижележащих горизонтов. В строении региона принимают участие два структурных яруса. Нижний ярус представлен сложно дислоцированными донеогеновыми отложениями, которые, по-видимому, прорваны небольшими интрузиями основного и среднего состава. Верхний структурный ярус сложен неогеновыми образованиями, выше которых залегают четвертичные отложения. Неогеновые отложения здесь образуют пологие куполовидные складки, вытянутые параллельно простиранию региона. Общая мощность неогеновых отложений, сохранившихся после размыва, составляет около 2500–3000 м, тогда как максимальная мощность четвертичных отложений может достигать 200 м.

В пределах северной части о. Сахалин, представленной Северо-Сахалинской низменностью, выделяют Северо-Сахалинскую структурно-фациальную зону. Регион характеризуется широким распространением неогеновых отложений, образующих верхний структурный ярус, мощность которых может достигать 6000–8000 м. Предполагается, что нижний структурный ярус сложен верхнемеловыми, юрско-меловыми и палеозойскими отложениями. Неогеновые отложения здесь повсеместно с размывом и резко несогласно залегают на отложениях нижнего структурного яруса и формируют весьма пологие антиклинали и синклинали.

Расположенный на севере о. Сахалин п-ов Шмидта ввиду весьма сложного и своеобразного геологического строения обычно рассматривается как самостоятельный регион – Шмидтовская структурно-фациальная зона. В пределах полуострова выделяют три крупные тектонические структуры: Восточный и Западный антиклинории и Центральный синклинорий. В строении региона принимают участие два структурных яруса. Нижний ярус сложен мезозойскими и верхнемеловыми отложениями, а верхний ярус – неогеновыми. Неогеновые отложения общей мощностью около 6800 м резко несогласно залегают на верхнемеловых отложениях и образуют простые пологие куполовидные синклинали и антиклинали. Меловые отложения слагают большое поле распространения в Восточном хребте, а также выходят на поверхность в виде разрозненных участков в Западном хребте. Общая мощность меловых отложений здесь достигает 4500 м. Мезозойские отложения обнажаются на сравнительно небольшой площади в пределах Восточного хребта и их отношение с меловыми отложениями не выяснены. Отмечается, что мезозойские отложения прорваны крупными интрузиями

преимущественно основного и ультраосновного состава, а в отложениях неогена встречаются небольшие интрузии щелочного состава.

На юго-востоке о. Сахалин расположены Тонино-Анивский и Сусунайский регионы. Широкое распространение здесь получили палеозойские и мезозойские отложения, на которых резко несогласно залегают неогеновые отложения, слагающие отдельные, небольшие по площади, разобценные поля. Сусунайский хребет сложен наиболее древними на о. Сахалин метаморфическими породами ранне-среднепалеозойского возраста. Тогда как на Тонино-Анивском полуострове, вероятно, эти древние отложения перекрыты породами верхнепалеозойского возраста, выше которых залегают юрско-меловые отложения общей мощностью около 3000 м, местами выходящие из-под покрова неогеновых отложений. Локальное распространение на этой территории получили и отложения плиоцен-нижнечетвертичного возраста, мощность которых составляет около 100 м. Крупная депрессионная зона, расположенная между Сусунайским хребтом и Тонино-Анивским полуостровом, в большей части площади сложена верхнемеловыми и локально распространенными неогеновыми образованиями мощностью до 4500 м.

Большое значение в геологическом строении региона имеют разломы, особенного глубинного заложения, которые преимущественно приурочены к граничным зонам главных тектонических элементов острова (Мельников, 1987). Разрывными нарушениями различного масштаба, глубины и времени заложения осложнены практически все основные складчатые структуры. Главными разрывными нарушениями острова считаются Восточно-Сахалинский и Западно-Сахалинский разломы глубинного заложения, а также Центрально-Сахалинский (Тымь-Поронайский) взбросо-надвиг («Геология СССР...», 1970; Мельников, 1987; Харахинов, 2010).

Сахалинская область расположена в сейсмически активном регионе, который относится к Тихоокеанскому подвижному поясу, где высвобождается до 80 % всей энергии сейсмических волн Земли (Харахинов, 2010; Злобин и др., 2012). Для о. Сахалин характерна мелкофокусная коровая сейсмичность с гипоцентрами в интервале глубин от 5 до 30 км (Сердюков и др., 2017). Исследования сеймотектонического режима о. Сахалин свидетельствуют о ведущей роли глубинных разломов в формировании деформационной архитектуры геологического пространства региона (Харахинов, 2010). Эпицентры наиболее мощных землетрясений,

зафиксированных на территории острова, соответствуют зонам глубинных разломов – преимущественно Западно-Сахалинскому, Центрально-Сахалинскому и Хоккайдо-Сахалинскому (Ломтев, Жердева, 2015). Наиболее частые и мощные землетрясения происходят в зоне Западно-Сахалинского разлома.

Считается, что под влиянием сейсмических событий может происходить усиление грязевулканической активности, в частности, инициирование извержений грязевых вулканов, (Устюгов, Ершов, 2019; Mellors et al., 2007; Manga et al., 2009). Результаты анализа предполагаемой зависимости между извержениями грязевых вулканов о. Сахалин и сейсмичностью в регионе не подтвердили наличие этой связи (Ершов, 2013). Тем не менее, для Южно-Сахалинского грязевого вулкана были установлены статистически значимые изменения параметров грифонной активности после Горнозаводского и Невельского землетрясений. После указанных землетрясений в одних грифонах вулкана наблюдались положительные аномалии температуры водогрязевой смеси, в других – отрицательные, кроме того, во многих грифонах в несколько раз увеличился дебит свободных газов, а также наблюдались изменения в химическом составе газовых выбросов (Ершов, 2013).

Гидрогеологические условия о. Сахалин. В пределах Сахалинской складчатой области – гидрогеологической структуры первого порядка – преимущественное развитие получили артезианские бассейны, которые занимают больше половины ее площади («Гидрогеология СССР...», 1972). Самым крупным артезианским бассейном острова является Северо-Сахалинский, к средним артезианским бассейнам относятся Поронайский, к малым – Сусунайский. В орографическом отношении артезианские бассейны приурочены к равнинной области на севере острова и межгорным низменностям, где они соответствуют отрицательным крупным структурным элементам. В пределах сильно расчлененных горных районов, преимущественно в южной части острова, развитие получили гидрогеологические массивы, где распространены трещинные воды зоны выветривания, а также трещинно-жильные воды, связанные с зонами тектонических нарушений.

Несмотря на молодость Сахалинской геосинклинальной области, в ее пределах отчетливо проявляется вертикальная и латеральная гидрогеохимическая зональность, выраженная в неоднородности минерализации и химического состава подземных вод (Гидрогеология СССР...», 1972). В вертикальном разрезе о. Сахалин выделяется

несколько гидрогеохимических зон: преимущественно пресных вод с минерализацией менее 1 г/л; слабо солоноватых вод с минерализацией 1–3 г/л; сильно солоноватых вод с минерализацией 3–10 г/л; слабо соленых вод с минерализацией 10–20 г/л; сильно соленых вод. Состав пресных вод преимущественно гидрокарбонатный смешанный по катионам, а солоноватых и соленых вод – гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-хлоридный, хлоридный натриевый, реже хлоридный натриево-кальциевый. Кроме того, резкая изменчивость литологического состава пород в регионе обуславливает развитие в разновозрастных отложениях подземных вод различных типов. Вследствие этого большинство литолого-стратиграфических толщ рассматриваются как водоносные комплексы и только подземные воды четвертичных отложений образуют единый сложный водоносный горизонт. Принимая за основу литолого-стратиграфическую принадлежность, в пределах острова были выделены следующие водоносные комплексы: эффузивных плиоценовых образований, осадочных плиоценовых отложений, верхнемиоценовых отложений, верхне-среднемиоценовых отложений, средне-нижнемиоценовых образований, палеогеновых отложений, датских и туронских отложений, сеноманских отложений, верхнего мела (нерасчлененного), мезозойских – верхнепалеозойских образований, средне-нижнепалеозойских, разновозрастных интрузивных образований.

Минеральные воды о. Сахалин. На территории о. Сахалин установлены, как естественные источники минеральных вод (единичные и групповые), так и вскрытые разведываемыми скважинами на нефть, газ и уголь (Гидрогеология СССР...», 1972; «Геология СССР...», 1974; Жарков, Козлов, 2017; Жарков и др., 2018; Жарков и др., 2019; Челноков и др., 2020; Chelnokov et al., 2018). Как правило, минеральные воды залегают на глубине 0,3–1,5 км, вмещающими породами для которых служат песчано-глинистые осадки различной степени литификации. В большинстве случаев минеральные воды слабощелочные (с pH от 7,5 до 8,5) с содержанием растворенных солей более 1 г/л, по химическому составу они относятся к Cl–Na, Cl–HCO₃–Na, реже HCO₃–Na типам. На о. Сахалин выделяют следующие типы минеральных вод: неспецифические, йодные и йодно-бромные, углекислые, железистые, кремнистые, сероводородные. Преобладающими типами минеральных вод на острове являются воды без специфических компонентов, а также йодные и йодно-бромные воды («Геология СССР...», 1974). Минеральные воды без специфических компонентов на Дагинских,

Лунских, Паромайских, Агневских и Амурских источников. Йодные и йодно-бромные минеральные воды выявлены в скважинах в пределах Северо-Сахалинского артезианского бассейна, а также в Западно-Сахалинском адартезианском и Сусунайском артезианских бассейнах.

Нефтегазоносность о. Сахалин. На о. Сахалин сконцентрированы крупнейшие запасы нефти и газа в России – на его территории и прилегающем шельфе в настоящее время разведано более 70 месторождений (Боровиков, 2008; Харахинов и др., 2015). Согласно нефтегеологическому районированию о. Сахалин входит в состав Охотоморской нефтегазовой провинции, которая охватывает акватории Охотского, частично Японского морей и примыкающие к ним территории Сахалинской, Магаданской и Камчатской областей («Геология нефтяных...», 1974; Гладенков и др., 2002). В пределах о. Сахалин и его шельфа выделяют три нефтегазоносных бассейна: Сахалино-Охотский, Сахалино-Хоккайдский и Южно-Охотский, представляющие собой обширные тектонические депрессии. Сахалино-Охотский нефтегазоносный бассейн охватывает Северный Сахалин, прилегающий шельф и часть Охотского моря на северо-востоке. Продуктивные пласты нефтегазовых месторождений Северного Сахалина приурочены к даехуринскому, уйнинскому, дагинскому, окобыкайскому, нижненутовскому горизонтам палеоген-неогенового возраста (Харахинов, 2010). В основном нефтегазоносность Северного Сахалина связана с окобыкайско-нижненутовским песчано-глинистым комплексом средне-верхнемиоценового возраста. Сахалино-Хоккайдский бассейн занимает территорию Западного Сахалина, Татарский пролив, северную часть глубоководной котловины Японского моря, а также северо-западную часть о. Хоккайдо. В пределах Западного Сахалина установлено присутствие углеводородных флюидов разного фазового состава в разновозрастных комплексах – верхнемеловых, палеогеновых, верхне-неогеновых, что подтверждает нефтегазовую перспективность данной территории. Южно-Охотский бассейн охватывает южную и юго-восточную часть Охотского моря, в состав бассейна входят также акватории заливов Терпения и Анива, и связанные с ними Тымь-Поронайская и Анивская депрессии. Установлено, что в пределах Анивской депрессии продуктивными являются отложения маруямской свиты (Кирюхина и др., 2016).

Геологические условия районов грязевого вулканизма о. Сахалин. На территории о. Сахалин отчетливо прослеживается связь расположения районов грязевого

вулканизма с тектонически активными разломами (рис. 5.1.1Б) («Геология СССР...», 1970). Южно-Сахалинский, Восточный и группа Пугачевских вулканов приурочены к крупному Центрально-Сахалинскому глубинному разлому типа взбросо-надвиг, по которому меловые отложения Западно-Сахалинского хребта взброшены или надвинуты на неогеновые отложения Центрально-Сахалинской депрессии (Fournier et al., 1994). Перечисленные грязевые вулканы находятся в поле выхода на дневную поверхность меловых пород (в пределах Главного мелового поля о. Сахалин). Толща меловых отложений здесь расчленяется на красноярковскую, быковскую, найбинскую и айскую свиты. Для грязевых вулканов материнской является быковская свита мощностью около 3000 м песчано-алевролитового состава (Мельников, Ильев, 1989). Накопление осадков быковской свиты происходило в морских условиях на протяжении сеноманского и туронского веков, т.к. в этот период в пределах Западно-Сахалинской структурно-фациальной зоны располагался крупный морской бассейн («Гидрогеология СССР...», 1972).

С позиции гидрогеологии данные грязевые вулканы находятся на границе Западно-Сахалинского гидрогеологического массива и Сусунайского артезианского бассейна («Гидрогеология СССР...», 1972). В Западно-Сахалинском гидрогеологическом массиве выделяются водоносные комплексы, приуроченные к породам датско-туронского и сеноманского возраста. Водоносный комплекс датских и туронских отложений представлен песчаниками с прослоями и линзами конгломератов, гравелитов и аргиллитов, где изредка встречаются участки с пластами углей. Водовмещающими породами сеноманского водоносного комплекса являются песчаники, часто туффитовые, реже гравелиты, алевролиты и туфы найбинской и айской свит. Водоносные комплексы содержат преимущественно трещинные (свободные и напорные) и трещинно-жильные воды. В верхних водоносных горизонтах развиты гидрокарбонатные (реже гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные) воды со смешанным катионным составом, минерализация которых не превышает 0,5 г/л. Напорные трещинные и трещинно-жильные воды глубокой циркуляции здесь практически не изучены. Ограниченные сведения об этих водах можно получить только из работ по геологоразведке. Так, например, трещинно-жильные воды, вскрытые несколькими нефтепоисковыми скважинами, имеют хлоридно-гидрокарбонатно-

натриевый, а также хлоридно-натриево-кальциевый состав, а их минерализация варьирует 1,7 до 33 г/л («Гидрогеология СССР...», 1972).

Лесновский грязевой вулкан находится в северной части Муравьевской низменности, расположенной между Сусунайским и Тонино-Анивским хребтами. Считается, что в тектоническом плане вулкан приурочен к Охотско-Озерской системе субпараллельных субмеридиональных надвигов и взбросо-надвигов (Мельников, Ильев, 1989). В геологическом строении района принимают участие палеозойские и мезозойские отложения, на которых резко несогласно залегают неогеновые отложения, слагающие отдельные, небольшие по площади разобщенные поля («Геология СССР...», 1970). На данной территории также установлены участки верхнемеловых пород, представленные найбинской, быковской и красноярковской свитами, которые местами выходят из-под покрова неогеновых отложений. Предполагается, что материнской для Лесновского вулкана (как и для Южно-Сахалинского, Восточного и группы Пугачевских вулканов) является все та же быковская свита (Мельников, Ильев, 1989). Маломощные отложения этой свиты были обнаружены в 10 км к югу от грязевого вулкана в обнажениях р. Подорожная. Согласно гидрогеологическому районированию, территория Муравьевской низменности относится к малому Тунайчинскому артезианскому бассейну. Отмечается, что в пределах указанного гидрологического района водоносные горизонты не постоянны по мощности и не выдержаны по простиранию. Преимущественное распространение здесь получили гидрокарбонатно-хлоридные натриево-магниевые или кальциевые воды с минерализацией около 0,1–0,2 г/л, развитые в отложениях средне-нижнемиоценового возраста («Гидрогеология СССР...», 1972).

Дагинский грязевулканический участок расположен в восточной части Северо-Сахалинской депрессии и тектонически контролируется Хоккайдо-Сахалинской системой разломов («Геология СССР...», 1970). В геологическом строении Северо-Сахалинской впадины принимают участие отложения палеогена и позднего мела, на которых резко несогласно залегают неогеновые образования, местами перекрытые отложениями четвертичного возраста. Неогеновые отложения подразделяются на несколько свит – мачигарскую, даехуриинскую, уйнинскую, дагинскую, окобыкайскую и натовскую. Все свиты, за исключением средней части дагинской, представлены морскими терригенными песчано-алевритовыми осадками, а средняя часть дагинской

свиты состоит из пресноводных континентальных угленосных отложений. Считается, что грязевулканический участок приурочен к горизонтам нутовской свиты плиоценового возраста, состоящей из мелкозернистых глинистых рыхлых песчаников («Геология СССР...», 1970). С позиции гидрогеологии Дагинское грязевулканическое проявление соответствует восточной части Северо-Сахалинского артезианского бассейна, выполненного рыхлыми и слаболитифицированными отложениями четвертичного, плиоценового и миоценового возраста общей мощностью от 2 до 8 км («Гидрогеология СССР...», 1972). В гидрогеологическом разрезе восточной окраины бассейна преимущественное распространение получили хлоридно-натриевые воды с минерализацией 12–28 г/л, тогда как зона пресных и солоноватых вод здесь имеет сравнительно небольшую мощность.

Грязевые вулканы о. Сахалин довольно сильно различаются между собой по морфологии. Южно-Сахалинский грязевой вулкан представляет собой пологий холм диаметром более 400 м в основании, сложенным глинистыми отложениями. Площадь, покрытая выбросами сопочной брекчии, на этом вулкане составляет примерно 5 га. В период грифонно-сальзовой стадии в пределах вулкана образуются группы грифонов и сальз, из которых активно выделяются газ и разжиженная сопочная брекчия (рис. 2.1.3). Периодически (как правило, с интервалом около 20 лет) наблюдаются мощные извержения вулкана, после которых ландшафт местности значительно меняется. Наиболее мощные извержения Южно-Сахалинского вулкана были зарегистрированы в 1959, 1979 и 2001 гг., а менее слабые – ориентировочно в период с 1994 по 1996 гг., а также в 2011 г. (Мельников, Ершов, 2010). Последнее сильное извержение на этом вулкане произошло весной 2020 г. (Никитенко, Ершов, 2020b).

Группа Пугачевских вулканов состоит из трех грязевых полей – наиболее крупного (центрального) и двух относительно небольших (побочных), расположенных на расстоянии 600 и 500 м от центрального поля в северном и юго-восточном направлениях соответственно. Все три вулкана этой группы (Главный Пугачевский, Малый Северный Пугачевский, Малый Южный Пугачевский) приурочены к заболоченной котловине овальной формы размером $2 \times 1,5$ км. Внешне эти вулканы имеют форму плоских дисков, сложенных плотной глинистой массой (рис. 2.1.4) (Мельников, 2011).

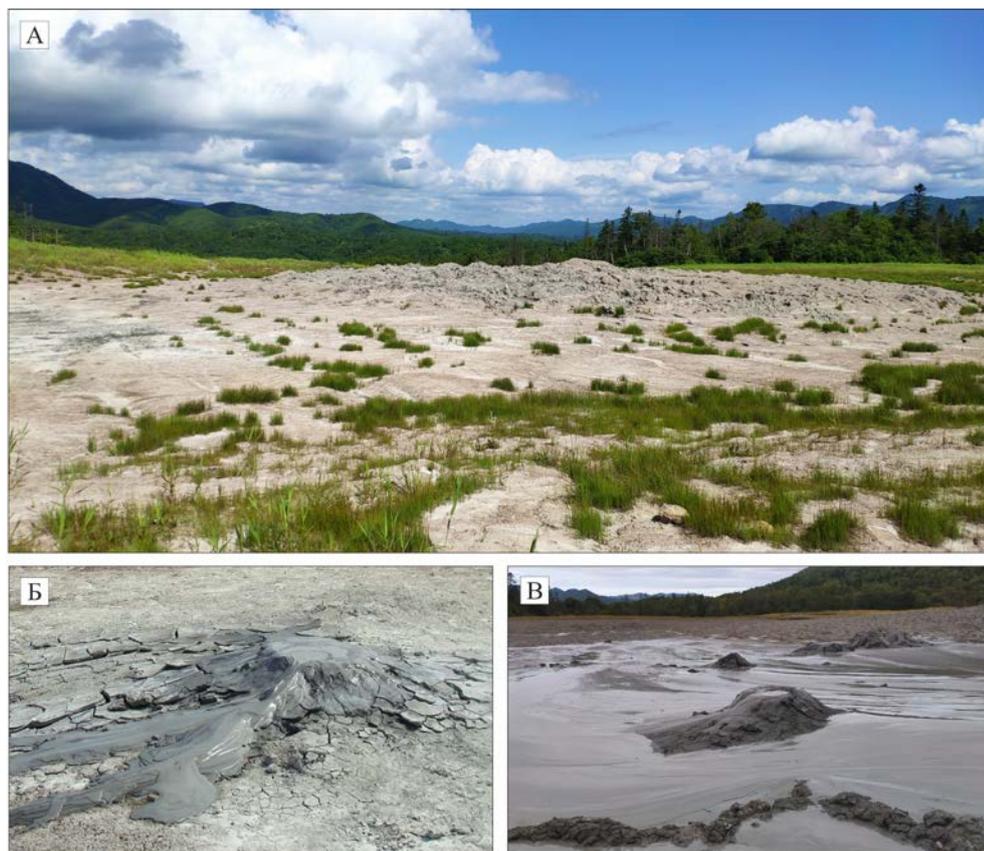


Рисунок 2.1.3. Южно-Сахалинский грязевой вулкан: А – общий вид на сопочное поле; Б, В – морфология грифонов вулкана. Фото Никитенко О.А.

Пугачевские вулканы характеризуются весьма частыми извержениями, но при этом пароксизмальная активность каждого из вулканов данной группы проявляется индивидуально. Наиболее часто извержения происходят на Главном Пугачевском вулкане. По имеющимся в литературе данным, с 1906 г. здесь было зафиксировано 15 извержений – в 1906, 1911, 1929, 1933, 1934, 1935, 1948, 1952, 1961, 1967, 1988, 1996, 2002, 2003 и 2005 гг. (Мельников, 2011). Наиболее мощные из них наблюдались в 1934 и 2005 гг., когда излияния сопочной брекчии происходили одновременно из нескольких эруптивных центров, а площадь, занятая продуктами извержений, впоследствии составила около 10 га. После извержений в пределах поля Главного Пугачевского вулкана время от времени образуются и исчезают небольшие грифоны, при этом их активность существенно ниже, чем у грифонов на Южно-Сахалинском вулкане.

Пароксизмальная деятельность Малого Южного и Малого Северного вулканов отличается гораздо меньшей интенсивностью. Так, на Малом Северном вулкане достоверно зафиксированы извержения, произошедшие в 1935 и 2000 гг., а на Малом Южном – в 1936, 1999, 2000 и 2003 гг. (Мельников, 2011). В 2017 г. во время

проведения полевых работ в пределах Главного Пугачевского и Малого Южного вулканов нами были обнаружены поля относительно свежей сопочной брекчии, что указывало на произошедшие здесь в недавнее время извержения. В то же время грязевулканическое поле Малого Северного вулкана было равномерно покрыто кустарниками и густой травой, где не наблюдалось следов пароксизмальной активности.

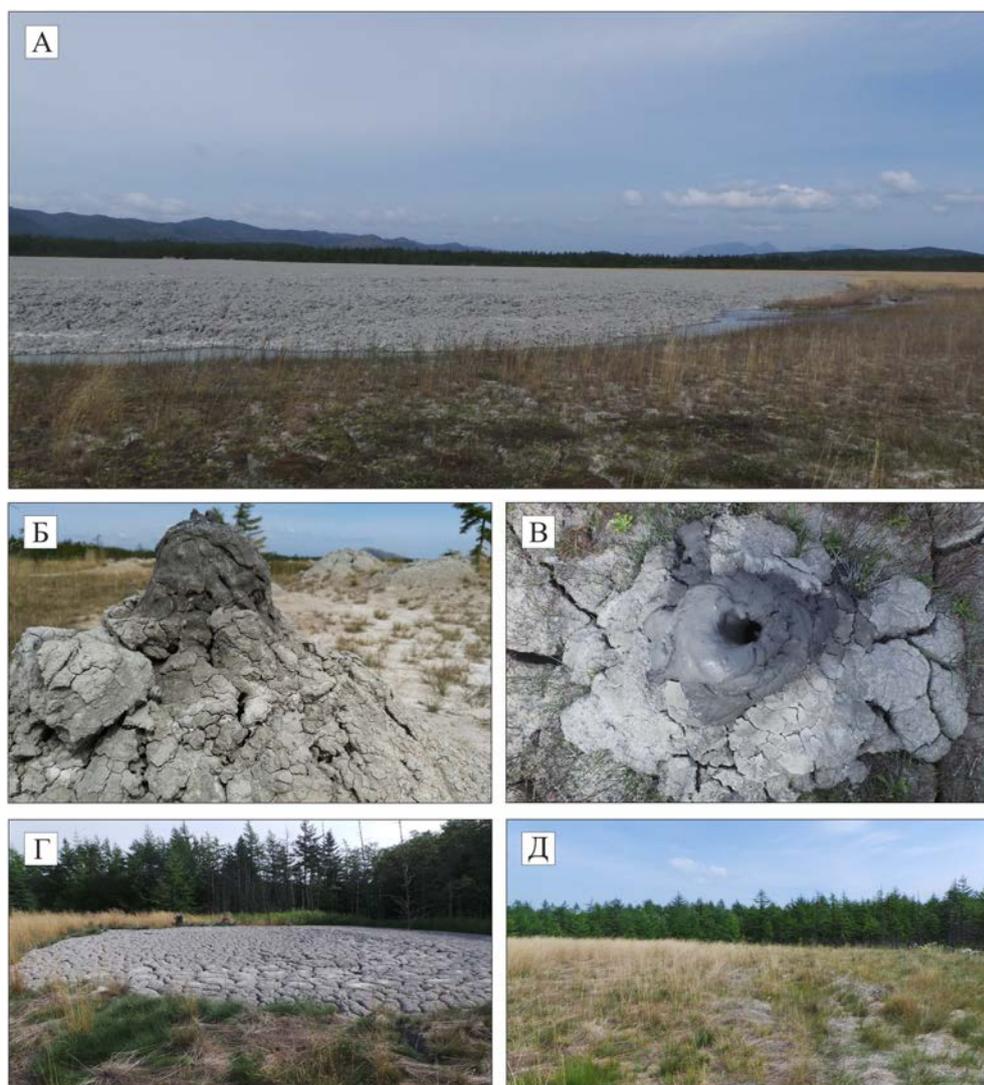


Рисунок 2.1.4. Группа Пугачевских грязевых вулканов: А – общий вид на сопочное поле Главного Пугачевского вулкана; Б, В – морфология грифонов Главного Пугачевского вулкана; Г – Малый Южный Пугачевский вулкан; Д – Малый Северный Пугачевский вулкан. Фото Никитенко О.А.

Примерно в 4 км к север-северо-востоку от Пугачевских вулканов на небольшой возвышенности расположен грязевой вулкан Восточный (рис. 2.1.5). В отличие от Южно-Сахалинского и Пугачевских вулканов, это грязевулканическое проявление

представлено небольшими сальзами, расположенными в нескольких метрах друг от друга, из которых довольно слабо выделяются газ и разжиженная глинистая масса. Очевидных следов пароксизмальной активности на этом вулкане не наблюдается – характерные для грязевых вулканов поля сопочной брекчии здесь отсутствуют. В литературных источниках также нет никаких достоверных сведений об извержениях этого вулкана.



Рисунок 2.1.5. Морфология грифонов вулкана Восточный. Фото Никитенко О.А.

Лесновский грязевой вулкан расположен на восточном побережье о. Сахалин – примерно в 3 км от берега Охотского моря в русле правого притока р. Очепуха. Это также довольно небольшое грязевулканическое проявление, которое представлено несколькими сальзами глубиной примерно 20–30 см и диаметром около 5 м. Единственная пароксизмальная активность Лесновского вулкана была зафиксирована в 1986 г. (Мельников, Ильев, 1989). Предполагаемое местонахождение и морфология Лесновского грязевулканического проявления представлена на рисунке 2.1.6. Видно, что грифонно-сальзовая активность на этом вулкане отсутствует. Кроме того, ранее изменения активности вулкана или случаи его извержений также не регистрировались.



Рисунок 2.1.6. Морфология Лесновского грязевулканического проявления. Фото Ершова В.В.

Дагинское грязевулканическое проявление по своей морфологии существенно отличается от остальных грязевых вулканов о. Сахалин (рис. 2.1.7). Особенность данного грязевого вулкана заключается в его расположении на побережье Ныйского залива Охотского моря (рис. 2.1.7А). Кроме того, данное грязевулканическое проявление приурочено к одноименному месторождению термоминеральных вод, в пределах которого функционируют десятки высокодебитных горячих источников (рис. 2.1.7В). Область разгрузки Дагинских термоминеральных вод протягивается узкой полосой примерно на один километр в северо-восточном направлении от р. Нельбута до литоральной зоны Ныйского залива. Всего в пределах месторождения насчитывается более 60 источников (Сахаров и др., 2020), некоторые из них каптированы, как показано на рисунке 2.1.7А, и используются в рекреационных целях.

На территории Дагинского месторождения термоминеральных вод выделяют три участка: Южный, Центральный и Северный (Цитенко, 1961а). Грязевые грифоны располагаются на территории Северного участка. Термоминеральные источники и грязевые грифоны на Северном участке расположены непосредственно в приливно-отливной зоне и периодически затапливаются морскими и речными водами. Грязевулканическое проявление представляет собой группу небольших грифонов с диаметром основания несколько десятков сантиметров (рис. 2.1.7Б), через которые происходит разгрузка вод и газа (Сорочинская и др., 2008). Сведения о пароксизмальной активности этого грязевулканического проявления отсутствуют. Отметим, что температуры разгружаемых минеральных вод в пределах Южного и Центрального

участков составляют преимущественно от 30 до 53 °С (Жарков, 2018). Тогда как воды, расположенных на Северном участке грязевых грифонов и термоминеральных источников, имеют более низкую температуру по сравнению с источниками Южного и Центрального участков (Цитенко, 1961а; Цитенко, 1961b). Вероятно, наблюдаемая разница в температурах, обусловлена смешением разгружаемых термоминеральных вод с холодными морскими водами залива на поверхности, т.к. снижение температуры термоминеральных вод на Северном участке наблюдается во время прилива.



Рисунок 2.1.7. Дагинское грязевулканическое проявление и одноименное месторождение термоминеральных вод: А – вид на побережье Ныйского залива (местоположение грифонов обозначено стрелкой); Б – морфология грязевых грифонов, расположенных на побережье залива; В – область разгрузки термоминеральных вод в юго-западной части Центрального участка месторождения. Фото Никитенко О.А. (под литерами А, В), Жаркова Р.В. (под литером Б).

Предполагается, что грязевые грифоны и источники термоминеральных вод на Дагинском участке имеют общий генезис (Цитенко, 1961а, 1961b). Действительно, грязевулканические и термоминеральные воды на Дагинском участке проявляют

большое сходство в химическом составе (Жарков, 2018; Цитенко, 1961a, 1961b). В составе свободно выделяющего газа как грязевых грифонов, так и термоминеральных источников преобладает метан с содержанием около 80–90 об. % (Сорочинская и др., 2009; Цитенко, 1961b). Поскольку химический состав Дагинских терм изучен в гораздо большей степени, чем воды из грязевых грифонов, то при отсутствии каких-либо гидрохимических показателей для Дагинских грязевых грифонов в настоящей работе будут использоваться данные, полученные для термальных источников на этом участке.

2.2. Базы данных химического и изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод

На основе систематизированных литературных данных и результатов собственных химико-аналитических исследований были составлены базы данных изотопных ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) и химических показателей вод наземных грязевых вулканов из разных регионов – Азербайджана, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китая, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США (Аляска), Тринидада и Тобаго, Тайваня, Туркменистана и Японии (о. Хонсю). База химического состава грязевулканических вод насчитывает в общей сложности около 400 проб, база изотопных показателей – около 350 проб. В таблице 2.2.1 представлен перечень фактического материала, вошедшего в указанные базы данных.

Сформированные базы данных изотопного и химического состава грязевулканических вод являются неоднородными – выборки для каждого отдельного показателя имеют разный объем (количество проб). Это обусловлено разной степенью изученности грязевулканических вод в рассматриваемых регионах. Большие выборки как изотопных, так и химических показателей имеются для следующих регионов – Тайваня, Азербайджана и Таманского п-ова (табл. 2.2.1). Слабой изученностью и соответственно наименьшим количеством проб отличаются грязевые вулканы Грузии и Китая (табл. 2.2.1). Кроме того, на различия в объемах выборок по каждому отдельному показателю оказывают влияние масштабы проведенных исследований в рассматриваемых регионах, т.к. нередко для грязевулканических вод анализируется только макрокомпонентный состав, в то время как широкий перечень определяемых микрокомпонентов или измерений $\delta^{18}\text{O}$ и δD имеется не для каждой пробы. Грязевые

Таблица 2.2.1. Объем фактического материала, вошедшего в базы данных химического и изотопного состава вод грязевых вулканов

Район исследований	База химического состава		База изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD)		Источник данных
	количество вулканов	количество проб	количество вулканов	количество проб	
Азербайджан	43	76	71	101	Гулиев и др., 2004; Лаврушин и др. 2015; Лагунова, Гемп, 1978; Селецкий, 1991; Mazzini et al., 2009
Грузия	5	7	5	5	Лагунова, Гемп, 1978; Лаврушин и др., 2003; Лаврушин и др., 2005
Индия	14	14	16	16	Ray et al., 2013
Италия	7	22	6	18	Capozzi, Picotti, 2002; Martinelli, Judd, 2004; Madonia et al., 2011; Minissale et al., 2000; Pennisi et al., 2013
Китай	8	8	8	8	Nakada et al., 2011
Россия (Керченский и Таманский п-ова)	43	83	19	33	Буякайте и др., 2014; Ершов, Левин, 2016; Куришко и др., 1968; Лаврушин и др., 2003; Лаврушин и др., 2005; Лагунова, Гемп, 1978
Россия (о. Сахалин)	2	19	1	12	Ершов, Никитенко, 2017; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978; Мельников, Ильев, 1989; Сырык, 1968; Селецкий, 1991; Чернышевская, 1958; Челноков и др., 2015; Шилов и др., 1961; собственные данные
США (Аляска)	7	16	7	13	Motyka et al., 1989
Тайвань	25	120	24	117	Chao et al., 2013; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; You et al., 2004
Тринидад и Тобаго	13	17	13	18	Dia et al., 1999
Туркменистан	8	14	12	16	Ветштейн, 1982; Косыгин, 1935; Лагунова, Гемп, 1978; Селецкий и др., 1984; Orpo et al., 2014
Япония (о. Хонсю)	–	–	3	3	Shinya, Tanaka, 2009

вулканы имеют также разную степень опробования – на каких-то вулканах может быть отобрана всего одна проба, а на других может быть отобрано гораздо большее количество проб (например, из разных грифонов и/или в разные годы). Можно полагать, что грязевые вулканы с большим числом опробований могут исказить гидрогеохимические закономерности, свойственные общей выборке данных. В частности, зависимость между какими-либо гидрохимическими показателями, которая на самом деле присуща только для вулкана с большим числом опробований, может быть ошибочно приписана всей анализируемой выборке вулканов. Другими словами, локальную закономерность ошибочно можно принять за глобальную. Подобные ошибки при интерпретации данных возможны, когда в исследуемой выборке присутствуют вулканы, число опробований которых составляет значительную долю от общего объема грязевулканических проб. Описанные ошибки могут возникать, когда доля таких проб составляет не менее 10–15 % от их общего количества. В составленных базах данных вулканы с таким большим числом опробований отсутствуют (рис. 2.2.1). Подавляющее большинство грязевых вулканов, входящих в базу химического состава, опробовано от одного до четырех раз. Грязевые вулканы, входящие в базу изотопных показателей, опробованы преимущественно от одного до трех раз.

В базе химического состава грязевулканических вод максимальное число опробований встречается у вулканов Дашгиль (21 проба) в Азербайджане, Wushanting (22 пробы) и Chunglun (17 проб) на Тайване. При этом химический состав разных водных проб из одного и того же вулкана достаточно сильно отличается, т.е. на отдельно взятом вулкане имеется такая же естественная вариабельность, которая присуща для всей совокупности проб из разных вулканов. Выполнив дополнительные тесты, когда по каждому грязевому вулкану рассчитывалась одна средняя проба и анализ данных осуществлялся в формате «один вулкан – одна проба». Эти тесты показали, что при таком подходе все полученные статистические выводы и связи не претерпевают существенных изменений. Однако при этом уменьшается общее количество проб в выборке, что плохо сказывается на устойчивости (робастности) результатов статистической обработки данных. В базе изотопного состава грязевулканических вод наблюдается примерно такое же число повторяющихся опробований, максимальные из них установлены для вулканов Дашгиль (18 проб) в Азербайджане, а также Chunglun (17 проб) и Wushanting (21 проба) на Тайване.

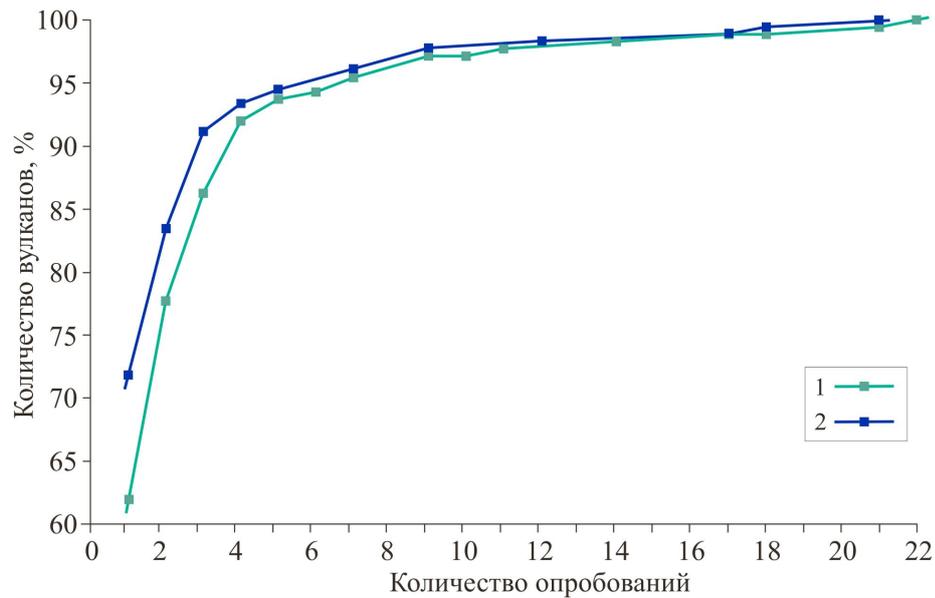


Рисунок 2.2.1. Кумулятивная кривая распределения исследуемых грязевых вулканов по количеству опробований: 1 – для базы химического состава грязевулканических вод; 2 – для базы изотопного состава грязевулканических вод.

Далее необходимо отметить некоторые особенности составленных баз данных. Систематизация опубликованных сведений об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) и химическом составе грязевулканических вод проводилась преимущественно с использованием данных, представленных в виде таблиц. При этом некоторая часть изотопных данных в рассматриваемых публикациях была представлена в графическом виде. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD с таких графиков снимались визуально. Очевидно, что снятие данных с графиков производилось с некоторой погрешностью, которую можно считать сопоставимой с погрешностями аналитических определений $\delta^{18}\text{O}$ и δD (около $\pm 0,2\%$ для $\delta^{18}\text{O}$ и около $\pm 1\%$ для δD). Данные, представленные в графическом виде, также не имели пояснений о том, какие именно грязевые вулканы были опробованы. Поэтому результаты анализов изотопных показателей для одной и той же пробы могли попасть в базу данных дважды. Однако доля таких данных незначительна и составляет менее 5 % от общего объема проанализированных проб.

База гидрохимических параметров грязевулканических вод содержит результаты химико-аналитических определений, опубликованных в работах начиная с 1935 г., поэтому перечень определяемых компонентов для некоторых проб часто ограничен макрокомпонентным составом. Также для отдельных проб наблюдается отсутствие определенных компонентов основного ионно-солевого состава, чаще всего это HCO_3^-

или SO_4^{2-} . В таких случаях отсутствующий компонент определялся расчетным способом, соблюдая принцип электронейтральности водного раствора. Согласно этому принципу в водном растворе, содержащем анионы и катионы, сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов. Всего насчитывается 133 пробы, для которых содержание какого-либо компонента определялось расчетным способом. Пробы грязевулканических вод, для которых отсутствовали два компонента и более, не участвовали в определении гидрохимического типа вод и не включались в формулу Курлова на рис. 3.1.3. Также для некоторых проб грязевулканических вод в литературе приводится только суммарная концентрация натрия и калия, которая в этом случае приближенно считалась равной концентрации натрия. Заметим, что доля таких проб от общего массива данных очень мала – всего насчитывается 14 таких проб.

Вероятно, для некоторых проб при анализе допущены погрешности в количественном определении, что отражается в несоответствие эквивалентов анионов и катионов при наличии всех главных ионов. При хорошо выполненном анализе расхождение между суммой эквивалентов анионов и катионов находится в пределах 1 %, однако, результаты анализа с расхождением до 2–3 % являются вполне допустимыми, при превышении погрешности свыше 5 % результаты анализа следует считать недостаточно точным (Алекин, 1953). Средний показатель аналитической погрешности для общемировых данных составил 3,6 %. При этом для отдельных проб наблюдается превышение погрешности более чем на 5 %, всего в базе насчитывается 57 таких проб. Наибольшее расхождение в электронейтральности (более 20 %) установлено для трех проб – из вулканов Chunglun (21,5 %) и Liyushan (23,6 %) на Тайване (You et al., 2004), также из вулкана Дуздаг (22,2 %) в Азербайджане (Лаврушин и др., 2015).

Оперируя цифрами установленной погрешности, необходимо учитывать, что воды грязевых вулканов характеризуются довольно разнообразным химическим составом. Они могут содержать компоненты, присутствующие в водном растворе в ионной форме, но их концентрации в природных водах обычно малы (соединения бора, комплексные органические соединения и др.). Эти компоненты могут и не определять при химическом анализе. Однако они могут вносить свой вклад в несоответствие сумм эквивалентов анионов и катионов, но учитывая их немногочисленность, было принято решение не исключать такие пробы из дальнейшего анализа общемировых данных.

2.3. Методы исследований

Для грязевых вулканов о. Сахалин в настоящей работе используются результаты собственных гидрогеохимических исследований. Полевые работы на грязевых вулканах о. Сахалин проводились в период с 2015 по 2017 гг. (рис. 2.3.1А). Основная часть этих исследований была выполнена на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, где в полевых сезонах 2015 и 2016 гг. в общей сложности было отобрано 119 проб. При этом отбор и анализ грязевулканических вод на Южно-Сахалинском вулкане был реализован в режиме мониторинга. Режимные опробования на этом вулкане проводились на протяжении двух лет с мая по сентябрь с периодичностью один раз в две недели. Отбор проб водогрязевой смеси осуществлялся каждый раз из нескольких грифонов вулкана, которые отличались между собой степенью активности (высокая, средняя и низкая). Подробное описание проведения мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане приведено в главе 6, которая посвящена анализу пространственно-временной динамики химического состава грязевулканических вод на данном вулкане.

Полевые работы на Пугачевских вулканах проводились в 2016 и 2017 гг. Отбор образцов грязевулканических вод осуществлялся из грифонов Главного Пугачевского, Малого Южного Пугачевского и Малого Северного Пугачевского вулканов (рис. 2.3.1Б). Ввиду довольно низкой грифонной активности этих вулканов, здесь было отобрано всего 11 проб грязевулканических вод. Опробования на грязевом вулкане Восточный были выполнены в 2017 г., где по той же причине было отобрано три пробы.

Отбор водогрязевой смеси производился в пластиковые контейнеры, которые после транспортировались в лабораторию для отделения из флюида водной фазы и проведения дальнейших химико-аналитических исследований. Принимая во внимание, что химический и изотопный состав грязевулканических вод может быть изменен на поверхности в результате подмешивания атмосферных осадков, при отборе образцов на вулкане Восточный и группе Пугачевских вулканов по возможности предпочтение отдавалось наиболее активным грифонам. Поскольку опробования на Южно-Сахалинском вулкане осуществлялись в режиме мониторинга с заданной периодичностью, то предварительно за двое суток до отбора проб отслеживались погодные условия и фиксировались объемы выпавших осадков или их отсутствие.

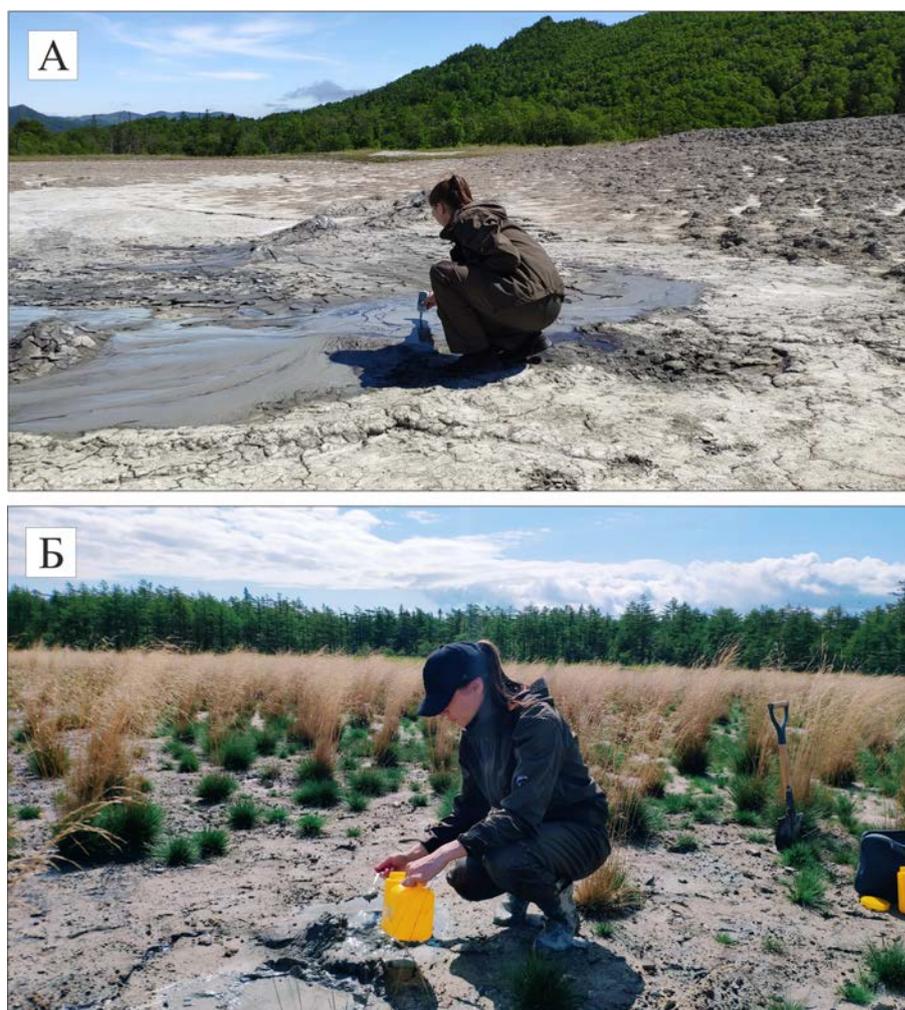


Рисунок 2.3.1. Проведение полевых работ на Южно-Сахалинском (А) и Главном Пугачевском (Б) грязевых вулканах. Фото Никитенко О.А.

Камеральная обработка проб и основной объем химико-аналитических работ проводились автором самостоятельно в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия). Перед проведением химико-аналитических исследований из отобранной водогрязевой смеси отделялась водная фаза с помощью центрифуги «Liston С 2203» (ООО «Листон», Россия) при частоте вращения 2500 оборотов в минуту, время обработки пробы составляло 15 минут. Затем производились измерения рН, удельной электрической проводимости (УЭП), определялись компоненты карбонатной системы (HCO_3^- и CO_3^{2-}), а также основного ионного состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-). Количество проанализированных проб и используемые методы химико-аналитических исследований приведены в таблице 2.3.1.

Водородный показатель измерялся с помощью рН-метра «3110 ProfiLine» (WTW, Германия). УЭП исследуемых вод измерялась с помощью кондуктометра «Эксперт-002-

2-6» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} определялись титриметрическим методом с визуальной индикацией конечной точки титрования, дополнительно концентрация CO_3^{2-} устанавливалась расчетным методом в предположении равновесия всех ионов в растворе из уравнения второй ступени диссоциации угольной кислоты.

Таблица 2.3.1. Количество отобранных и проанализированных проб из грязевых вулканов о. Сахалин

Грязевой вулкан и количество отобранных проб	Определяемые показатели	Метод анализа	Количество проанализированных проб	Место проведения анализа
Южно-Сахалинский (119 проб)	pH, УЭП	потенциометрия, кондуктометрия	119	ИМГиГ ДВО РАН
	Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}	ВЭЖХ	119	ИМГиГ ДВО РАН
	HCO_3^- , CO_3^{2-}	титриметрия	119	ИМГиГ ДВО РАН
	В	АЭС ИСП	16	ДВГИ ДВО РАН
	$\delta^{18}\text{O}$, δD	ИКЛС	36	СПбГУ «Геомодель», ДВГИ ДВО РАН
Пугачевский (11 проб)	pH, УЭП	потенциометрия, кондуктометрия	11	ИМГиГ ДВО РАН
	Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}	ВЭЖХ	11	ИМГиГ ДВО РАН
	HCO_3^- , CO_3^{2-}	титриметрия	11	ИМГиГ ДВО РАН
	В	АЭС ИСП	4	ДВГИ ДВО РАН
	$\delta^{18}\text{O}$, δD	ИКЛС	10	СПбГУ Геомодель», ДВГИ ДВО РАН
Восточный (3 пробы)	pH, УЭП	потенциометрия, кондуктометрия	3	ИМГиГ ДВО РАН
	Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}	ВЭЖХ	3	ИМГиГ ДВО РАН
	HCO_3^- , CO_3^{2-}	титриметрия	3	ИМГиГ ДВО РАН
	В	спектрофотометрия	3	ИМГиГ ДВО РАН
	$\delta^{18}\text{O}$, δD	ИКЛС	3	СПбГУ «Геомодель»

Ионный состав (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-) водных образцов определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим детектором (Shimadzu, Япония). Перед проведением хроматографического анализа грязевулканические воды фильтровались через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. С целью повышения достоверности анализа для каждой пробы проводились два последовательных измерения в разном разбавлении. Дополнительно для части отобранных грязевулканических вод проводились измерения концентраций бора и определения изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава. Измерения концентраций бора выполнялись фотометрическим методом на спектрофотометре УФ-1200 (ТМ «Эковью», Россия) в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН, а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) в Лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия).

Определения изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод проводились методом инфракрасной лазерной спектроскопии (ИКЛС) в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (г. Санкт-Петербург, Россия), а также в Лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия). Для анализа изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) пробы предварительно фильтровались через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и помещались в пластиковые контейнеры объемом 30 мл для дальнейшей транспортировки в лаборатории. Результаты определений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в работе приводятся в промилле (‰) относительно стандарта океанической воды (Standard Mean Ocean Water – SMOW) (Ферронский, Поляков, 2009).

Для оценки температур формирования грязевулканических вод применялись гидрохимические геотермометры – полуэмпирические зависимости, которые связывают концентрации (или отношения концентраций) определенных компонентов химического состава и температуру подземных вод (Kharaka, Mariner, 1989).

Для получения более надежных температурных оценок в работе использовались несколько геотермометров – Mg-Li, K-Na, K-Mg и Na-Li (Kharaka, Mariner, 1989; Giggenbach, 1988). Расчет температур по указанным геотермометрам проводился согласно формулам (2.3.1–2.3.4).

$$T, ^\circ\text{C} = 2200 / (\log(\sqrt{\text{Mg}} / \text{Li}) + 5,47) - 273,15, \quad (2.3.1)$$

$$T, ^\circ\text{C} = 1390 / (\log(\text{Na}/\text{K}) + 1,75) - 273,15, \quad (2.3.2)$$

$$T, ^\circ\text{C} = 4410 / (14,0 - \log(\text{K}^2/\text{Mg})) - 273,15, \quad (2.3.3)$$

$$T, ^\circ\text{C} = 1590 / (\log(\text{Na}/\text{Li}) + 0,779) - 273,15, \quad (2.3.4)$$

где Mg, Li, Na, K – концентрации соответствующих ионов в мг/л.

Исходя из значений температур, рассчитанных с помощью гидрохимических геотермометров, и региональных геотермических градиентов по формуле (2.3.5) определялись ориентировочные глубины формирования вод грязевых вулканов.

$$h = T/g, \quad (2.3.5)$$

где T – температура ($^\circ\text{C}$); g – геотермический градиент ($^\circ\text{C}/\text{км}$).

Геотермические градиенты для исследуемых районов рассчитывались по формуле (2.3.6) с учетом уровня теплового потока в регионе (Davies, 2013) и среднего значения коэффициента теплопроводности осадочных горных пород, который составляет 1,6 Вт/м $^\circ\text{C}$ («Физические свойства горных пород...», 1984).

$$g = q/\lambda, \quad (2.3.6)$$

где q – плотность теплового потока (мВт/м²), λ – теплопроводность горных пород Вт/(м \cdot $^\circ\text{C}$).

Оценка состояния насыщенности вод вторичным карбонатом кальция проводилась с использованием индекса неравновесности (SI – saturation index) (Шварцев и др., 2007):

$$\text{SI} = \log \frac{K_{\text{iap}}}{K_{\text{sp}}}, \quad (2.3.7)$$

где K_{iap} – ионная активность продукта реакции, определяемая с учетом концентрации иона в моль/л и коэффициента активности, K_{sp} – константа растворимости продукта реакции.

Коэффициенты активности ионов определялись по уравнению Дэвиса, которое применимо к растворам с ионной силой до 0,5 и немного выше (Борисов, Шваров, 1992):

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right) \quad (2.3.8)$$

где A – параметр, зависящий от свойств растворителя и температуры, z_i – заряд иона, I – ионная сила раствора.

Для анализа гидрогеохимических сведений использовались различные методы математической статистики. Предпочтение отдавалось методам непараметрической статистики, которые не требуют, чтобы распределение вероятностей для анализируемых выборок было описано каким-либо параметрическим законом распределения (например, нормальным). Использование непараметрических методов статистического анализа актуально, когда в анализируемой выборке присутствуют выбросы – сильно отличающиеся значения, которые лежат вне тренда большинства значений. Такие выбросы могут сильно исказить параметры линейной регрессии или даже способствовать принятию ошибочного вывода о наличии или отсутствии связи между анализируемыми величинами. В этой связи для оценки зависимостей между различными гидрогеохимическими параметрами использовался коэффициент ранговой корреляции Спирмена (Холлендер, Вулф, 1983). Для оценки параметров зависимости $\delta^{18}\text{O}$ – δD для общемировых данных применялся регрессионный анализ по методу наименьших квадратов (Кендалл, Стьюарт, 1973), а также статистика Тейла в обобщении Сена (Холлендер, Вулф, 1983). Для оценки величины температурного сдвига для двух кислородных максимумов распределения частоты встречаемости значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов Земли привлекался метод Ходжеса-Лемана (Холлендер, Вулф, 1983). Учитывая, что в составленных базах данных встречаются аномально высокие или низкие значения (выбросы), для оценки типичных концентраций компонентов химического состава грязевулканических вод (кларков) использовались их медианные значения.

Наименование химического типа грязевулканических вод в настоящей работе приводится в соответствии с классификацией С.А. Щукарева, в которой название химического типа складывается отдельно из преобладающих анионов и катионов, содержания которых превышают 25 %-экв, расположенных в порядке их убывания (Щукарев, 1934). Также для характеристики химического состава грязевулканических вод из разных регионов использовалась формула Курлова, представляющая собой

псевдодробь, в числителе которой в убывающем порядке указывается процент-эквивалентное содержание анионов, а в знаменателе – катионов.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЗЕМЛИ

Исследования химического состава вод грязевых вулканов имеют большое значение для определения источников грязевулканического вещества и условий его образования, трансформации и миграции на земную поверхность. С одной стороны, можно полагать, что воды грязевых вулканов сингенетичны питающим грязевулканическим резервуарам, что позволяет делать суждения в пользу различных гипотез образования грязевых вулканов. С другой стороны, грязевулканические воды активно участвуют в физико-химических процессах, протекающих в грязевулканических системах, и, таким образом, выступают одним из главных источников информации о динамике этих процессов. Систематизация и анализ общемировых данных о химическом составе вод наземных грязевых вулканов позволили на большом фактическом материале определить возможное происхождение грязевулканических вод, выделить ключевые процессы их геохимической эволюции, а также определить наиболее типичные диапазоны концентраций основных компонентов химического состава. Для учета специфических особенностей химического состава вод грязевых вулканов из разных регионов Земли был выполнен анализ пространственного (географического) распределения компонентов их ионно-солевого состава.

3.1. Закономерности распределения основных компонентов химического состава в грязевулканических водах

На основании составленной базы данных химического состава грязевулканических вод для основных показателей – рН, минерализации, содержания основных компонентов ионно-солевого состава – были построены эмпирические распределения плотности вероятности (рис. 3.1.1, 3.1.2). Из построенных гистограмм видно, что по уровню рН воды грязевых вулканов мира являются в основном нейтральными, слабощелочными или щелочными (рис. 3.1.1 а). Небольшая доля грязевулканических вод (менее 2 % всех проб) отличается слабокислой реакцией среды. Минерализация грязевулканических вод варьирует в довольно широких пределах – встречаются как пресные, так и соленые воды, а также рассолы (рис. 3.1.1 б). Однако для большей части проб (около 75 %) характерен небольшой разброс минерализации – от 5 до 25 г/л. Доля пресных вод (до 1 г/л) составляет

чуть больше 1 % от общего числа проб. Воды с такой низкой минерализацией встречаются в грязевых вулканах Тамани и Тайваня. Низкая минерализация грязевулканических вод может быть обусловлена, например, поступлением в грязевой вулкан большого количества маломинерализованных вод – дегидратационных, инфильтрационных или конденсационных. Около 2 % грязевулканических вод отличаются высокой минерализацией – от 50 до 354 г/л, которые, согласно классификации (Шварцев, 1996), относятся к рассолам – от слабых до сверхкрепких. Воды с такой высокой минерализацией выявлены в грязевых вулканах Азербайджана и Туркменистана. В грязевых вулканах Азербайджана встречаются слабые и крепкие рассолы, тогда как в вулканах Туркменистана – слабые, крепкие и сверхкрепкие рассолы. Столь высокую соленость грязевулканических вод можно объяснить процессами эвапоритизации (испарительного концентрирования) или растворения соленосных отложений.

В анионном составе вод грязевых вулканов преобладают Cl^- и HCO_3^- . Концентрация Cl^- изменяется в диапазоне от 0,04 до 175 г/л. Около 72 % грязевулканических вод характеризуются содержанием Cl^- от 2 до 12 г/л (рис. 3.1.2 б). Содержание HCO_3^- более 2 г/л характерно для 50 % всех проб. При этом максимальное содержание HCO_3^- в грязевулканических водах составляет 15 г/л (рис. 3.1.2 г). Концентрация SO_4^{2-} в пробах варьирует в широком диапазоне значений, однако, для большинства грязевых вулканов (87 % проб) содержание SO_4^{2-} не превышает 200 мг/л (рис. 3.1.2 е).

Среди катионов в грязевулканических водах преобладает Na^+ , концентрации которого изменяются от 0,01 до 109 г/л. Около 80 % всех проб характеризуются содержанием Na^+ от 2 до 10 г/л (рис. 3.1.2 а). Остальные катионы в составе грязевулканических вод представлены в значительно меньших концентрациях. Содержание Mg^{2+} составляет менее 150 мг/л для 83 % проб, содержание K^+ – менее 100 мг/л для 87 % проб, содержание Ca^{2+} – менее 100 мг/л для 80 % проб (рис. 3.1.2 в, д, ё). Особенностью вод грязевых вулканов является повышенные концентрации бора, которые здесь сопоставимы с концентрациями основных анионов и катионов (рис. 3.1.2 ж). Для 84 % всех проб грязевулканических вод концентрация бора находится в пределах 200 мг/л, при этом его максимальное содержание может достигать 915 мг/л.

Анализ распределения основных компонентов ионно-солевого состава в грязевулканических водах позволил определить для них наиболее типичные

концентрации, которые можно использовать для дифференциации вод грязевых вулканов из всего многообразия природных вод. Полученные типичные содержания компонентов их химического состава могут найти свое применение для идентификации участков, на которых предполагается развитие грязевого вулканизма, например, по геоморфологическим, геофизическим или литологическим данным. В качестве таких типичных концентраций были приняты медианные значения по соответствующим выборкам основных гидрохимических показателей (рис. 3.1.2).

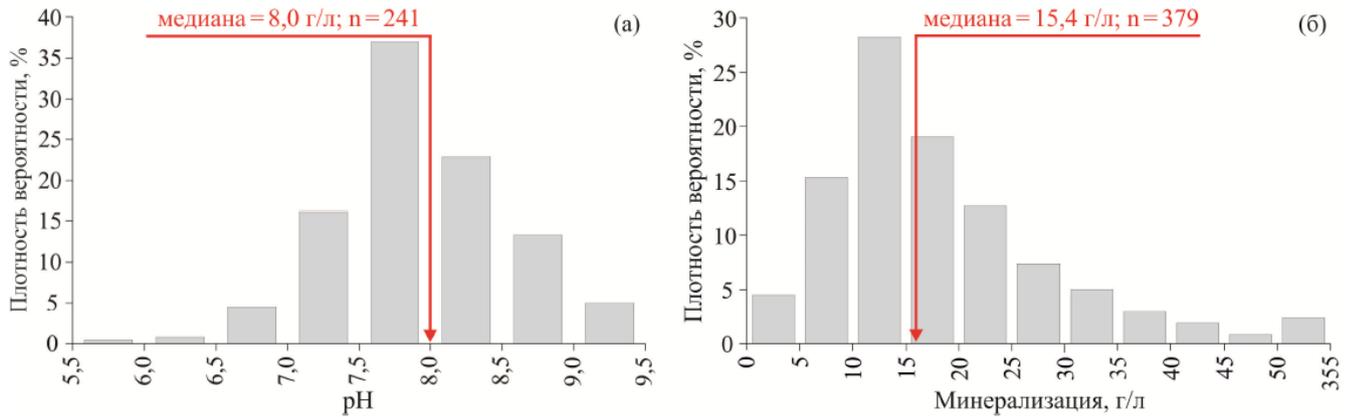


Рисунок 3.1.1. Эмпирическая плотность вероятности значений pH и общей минерализации для вод наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб).

Анализ собранной базы данных позволил выявить специфические особенности химического состава вод грязевых вулканов в разных регионах. Для этого было выполнено пространственное (географическое) распределение основных компонентов химического состава грязевулканических вод. Установлено, что гидрохимические показатели для грязевых вулканов в разных регионах имеют некоторые особенности (Никитенко, 2018а; Никитенко, 2019а; Никитенко, Ершов, 2021b). Прежде всего, необходимо отметить, что грязевулканические воды относятся к разным гидрохимическим типам (рис. 3.1.3). Осреднение химического состава по регионам показывает, что в основном они принадлежат к Cl–Na (58 %) и Cl–HCO₃–Na (23 %) типам. При этом часто в некоторых вулканах встречаются воды HCO₃–Cl–Na (12 %) типа. В собранной базе данных общее количество проб с таким типом вод распределено по грязевулканическим провинциям следующим образом: о. Сахалин – 17 проб, Керченский п-ов – 7 проб, Таманский п-ов – 6 проб, Тайвань – 5 проб, Китай – 2 пробы. Грязевулканические воды для большинства из этих регионов характеризуются также более высоким абсолютным содержанием HCO₃⁻ (табл. 3.1.1). По показателю минерализации грязевулканические воды в разных

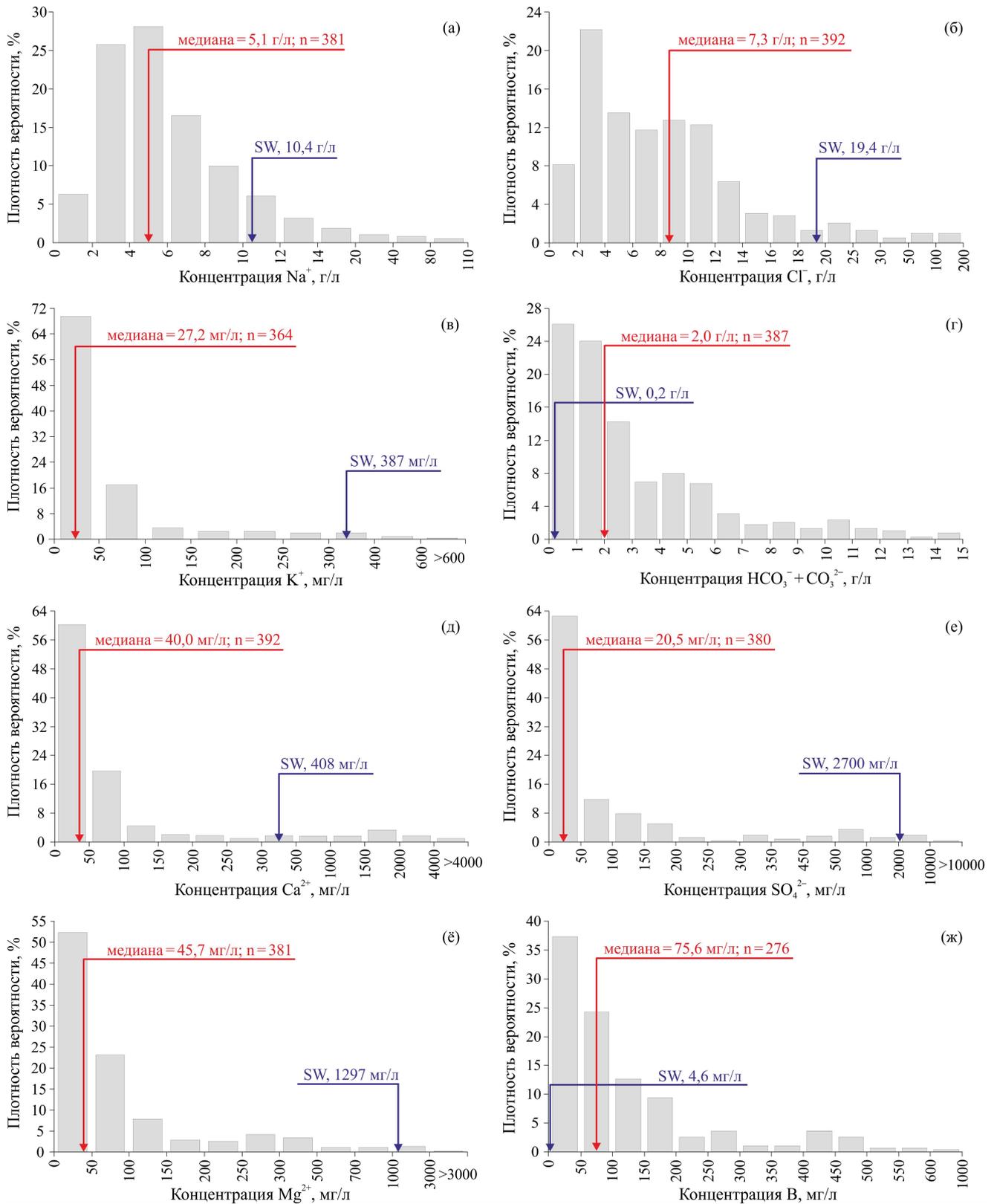


Рисунок 3.1.2. Эмпирическая плотность вероятности концентраций основных компонентов химического состава в водах наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб). Для сравнения показаны концентрации соответствующих компонентов в морской воде (SW).

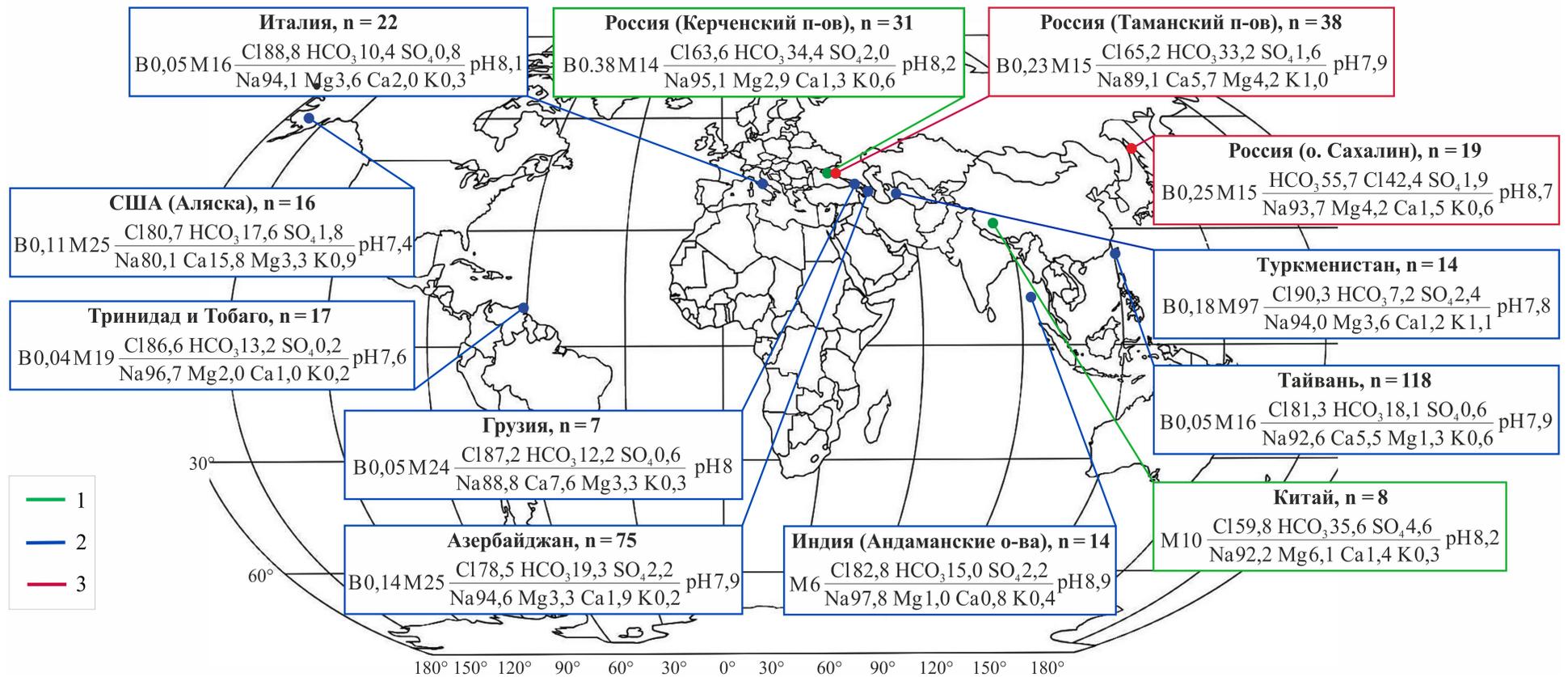


Рисунок 3.1.3. Пространственное (географическое) распределение химического состава вод наземных грязевых вулканов Земли: 1 – воды Cl–Na типа; 2 – воды Cl–HCO₃–Na типа; 3 – воды HCO₃–Cl–Na типа. Химический состав представлен в виде формулы Курлова, в которой показаны средние значения компонентов (минерализация и концентрации бора приведены в г/л). Возле названия региона указано количество проб, использованных для расчета минерализации грязевулканических вод.

регионах тоже несколько отличаются. Наименьшей минерализацией характеризуются воды грязевых вулканов Индии – средний показатель составляет около 6 г/л. Наиболее высокие значения минерализации характерны для вод грязевых вулканов Туркменистана – в среднем 97 г/л. Минерализация вод для разных вулканов внутри каждого региона также может довольно сильно варьировать. Максимальный коэффициент вариации для минерализации наблюдается для вод грязевых вулканов Туркменистана и составляет 103 %. Помимо этого, довольно сильно в водах грязевых вулканов из разных регионов варьирует содержание бора. Наиболее высокое содержание бора (в среднем от 230 до 380 мг/л) отмечается для грязевых вулканов Таманского и Керченского п-ов, а также о. Сахалин. Низкие концентрации бора (в среднем от 40 до 50 мг/л) характерны для грязевых вулканов Тринидада и Тобаго, Тайваня, Италии и Грузии.

Таблица 3.1.1. Среднее содержание основных компонентов химического состава вод наземных грязевых вулканов Земли (в мг/л).

Регион	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Азербайджан	13106	2667	396	8601	32	252	208
Грузия	12840	2147	70	8312	43	423	156
Индия	2750	839	99	1872	10	11	10
Италия	8678	1518	90	5681	32	107	116
Китай	3215	2933	308	2901	13	47	93
Россия (Керченский п-ов)	4801	3971	192	4606	52	57	83
Россия (Таманский п-ов)	5510	3808	253	4936	66	166	79
Россия (о. Сахалин)	3225	7089	98	4326	51	64	118
США (Аляска)	10666	5095	379	7652	157	907	180
Тайвань	7749	2595	30	5486	67	232	30
Тринидад и Тобаго	9612	2449	21	7043	29	62	71
Туркменистан	54791	2218	3314	31540	1811	2548	1340

Распределение химического состава грязевулканических вод по регионам имеет определенную связь с современными геодинамическими обстановками, однако, эта

связь носит не абсолютный характер (Никитенко, 2020а). Напомним, что согласно работе (Dimitrov, 2002) в пределах Тихоокеанского пояса, где выделяются зоны субдукции, находятся грязевые вулканы США (Аляска), о. Сахалин, Тайваня и Индии (Андаманские о-ва), тогда как в зоне Альпийско-Гималайского пояса, для которого характерны проявления континентальной коллизии, расположены грязевые вулканы Италии, Туркменистана, Азербайджана, Грузии, Керченского и Таманского п-овов. Установлено, что воды грязевых вулканов, расположенные в пределах Альпийско-Гималайского складчатого пояса чаще всего представлены Cl–Na типом. Исключением в этой области выступают воды грязевых вулканов Керченского и Таманского п-ов, которые чаще всего относятся к Cl–HCO₃–Na или HCO₃–Cl–Na типам. Минерализация вод грязевых вулканов, относящихся к Альпийско-Гималайскому поясу, изменяется в широком диапазоне значений, также как и вод грязевых вулканов Тихоокеанского пояса, но именно здесь встречаются грязевулканические воды с рассольной минерализацией. В свою очередь, воды грязевых вулканов Тихоокеанского складчатого пояса, представлены разными типами вод – HCO₃–Cl–Na, Cl–HCO₃–Na и Cl–Na. Характерной особенностью грязевулканических вод Тихоокеанского пояса являются повышенные концентрации HCO₃⁻, наиболее высокие средние значения которого установлены в водах грязевых вулканов о. Сахалин и Аляски (табл. 3.1.1). При этом, необходимо отметить также, что грязевулканические воды HCO₃–Cl–Na типа чаще всего встречаются именно в грязевых вулканах, расположенных в пределах Тихоокеанского подвижного пояса. Некоторым исключением в данной области являются грязевые вулканы Андаманских островов, воды которых характеризуются исключительно Cl–Na составом. Отметим также, что выявленные региональные отличия грязевулканических вод по содержанию бора не имеют выраженной связи с определенным типом геодинамической обстановки. Кроме того, также установлено, что воды грязевых вулканов Китая и о. Тринидад, которые расположены за пределами активных поясов, согласно работе (Dimitrov, 2002), не имеют выраженных особенностей в своем химическом составе относительно вод грязевых вулканов из других регионов Земли. Некоторые из описанных выше закономерностей отмечались также и в работе (Kikvadze et al., 2020).

3.2. Основные факторы, обуславливающие формирование химического состава грязевулканических вод

Воды осадочных бассейнов, начиная со стадии диагенеза, претерпевают значительные изменения в химическом составе (Kharaka, Hanor, 2014). Трансформация химического состава седиментационных вод происходит под влиянием широкого спектра геохимических процессов, среди которых существенная роль отводится взаимодействию в системе «вода-порода-газ-органическое вещество». Следует полагать, что формирование химического состава вод грязевых вулканов, которые локализуются в глубоких горизонтах осадочных бассейнов, происходит не менее сложным образом. Как будет показано в следующей главе, изотопные характеристики ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод указывают на то, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, которые в дальнейшем смешиваются с дегидратационными и метеорными водами. Однако химический состав грязевулканических вод сильно отличается от исходных морских вод, причем не только по минерализации, но и по соотношению основных анионов и катионов. Воды грязевых вулканов, как правило, истощены K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , но при этом обогащены Na^+ , HCO_3^- , Br^- и V относительно морской воды.

Общая минерализация и концентрации основных анионов и катионов в грязевулканических водах изменяются в широком диапазоне значений, которые могут различаться на два-три порядка (рис. 3.1.1, 3.1.2). Логично предположить, что одними из основных процессов, контролирующих содержание всех компонентов ионно-солевого состава грязевулканических вод, являются разбавление и эвапоритизация (испарительное концентрирование). Именно этими процессами, в частности, можно объяснить установленные статистически значимые положительные корреляции Cl^- , который выступает как консервативный анион, с концентрациями Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} (табл. 3.2.1). По аналогичным причинам K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} положительно коррелируют с Na^+ . Процессы разбавления-эвапоритизации маскируют корреляционные связи, обусловленные другими процессами, которые в меньшей степени оказывают влияние на формирование химического состава грязевулканических вод. Поэтому для уменьшения влияния основных факторов – разбавления и эвапоритизации при анализе корреляционных связей в некоторых случаях необходимо применять нормирование на концентрацию Cl^- .

Наглядным примером вышесказанному является ситуация с такими компонентами, как Na^+ , Cl^- и HCO_3^- . Видно, что между концентрациями Na^+ и Cl^- в грязевулканических водах существует высокая положительная корреляция (рис. 3.2.1). Закономерный рост концентраций Na^+ и Cl^- может указывать на единый источник поступления данных макрокомпонентов в водный раствор, например, из морской воды. Однако большинство фигуративных точек на диаграмме $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ лежат выше линии разбавления морской водой и линии растворения галита, т.е. для этих вод характерен избыток Na^+ . Соответственно, отношение Na/Cl для вод большинства грязевых вулканов превышает данное соотношение в морской воде, для которой оно составляет 0,53 (Войткевич и др., 1990). При этом для отношения Na/Cl в грязевулканических водах отмечается высокая положительная корреляция с концентрацией HCO_3^- , коэффициент ранговой корреляции Спирмена составляет 0,82 (рис. 3.2.2). Тогда как корреляционная связь между концентрациями Na^+ и HCO_3^- является статистически незначимой (табл. 3.2.1).

Таблица 3.2.1. Матрица коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для гидрогеохимических показателей грязевых вулканов Земли.

	Cl^-	HCO_3^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	B	pH
Cl^-	1							
HCO_3^-	-0,31	1						
Na^+	0,88	<i>0,07</i>	1					
K^+	0,39	0,23	0,54	1				
Ca^{2+}	0,49	-0,33	0,35	0,28	1			
Mg^{2+}	0,53	<i>0,03</i>	0,62	0,32	0,55	1		
B	<i>-0,11</i>	0,60	<i>0,16</i>	0,21	-0,27	0,19	1	
pH	-0,38	<i>0,13</i>	-0,32	-0,20	-0,45	-0,30	0,31	1

Примечание. Статистически незначимые элементы матрицы выделены курсивом (для уровня значимости 0,01), средние и высокие значения коэффициентов корреляции – жирным шрифтом.

Экстраполяция зависимости между Na/Cl и HCO_3^- показывает, что для грязевулканических вод с наиболее низким содержанием HCO_3^- отношение Na/Cl является довольно близким к значению этого показателя для морской воды. Это также

согласуется с предположением о том, что исходной водной фазой в грязевулканического вещества являются воды морского генезиса. Заметим, что инфильтрогенные рассолы тоже могут иметь значения Na/Cl , которые мало отличаются от морской воды. Однако рассолы, образующиеся за счет растворения галогенных отложений (например, галита), характеризуются значениями Cl/Br , которые будут гораздо выше, чем в морской воде. По данным (Носарева, 2007) значение отношения Cl/Br в инфильтрогенных рассолах может достигать 8000. Тогда как значения Cl/Br для большинства грязевулканических вод близки к аналогичному показателю в морской воде (или, как правило, немного ниже).

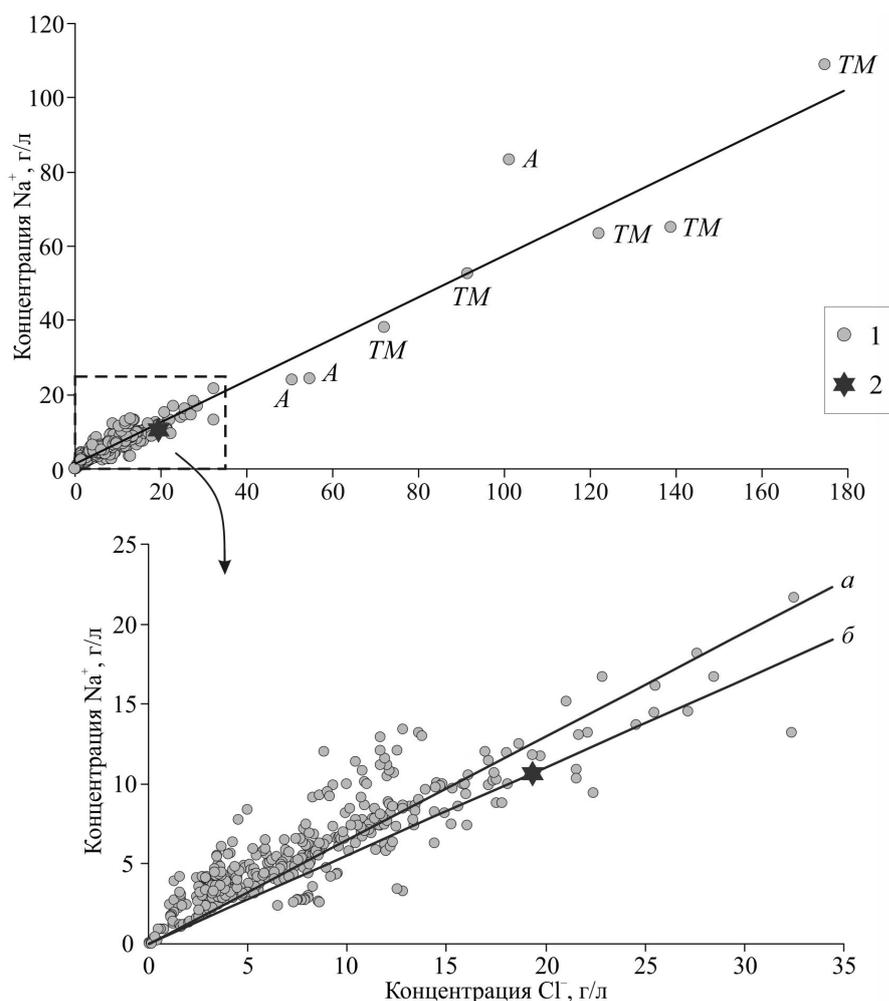


Рисунок 3.2.1. Соотношение концентраций Cl^- и Na^+ в водах наземных грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. На верхнем рисунке сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек, на нижнем рисунке показаны линия растворения галита (а) и линия разбавления морской водой (б). Буквами *A*, *TM* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана соответственно.

Положительная корреляционная зависимость между Na/Cl и HCO_3^- указывает на то, что поступление CO_2 в грязевулканические очаги может оказывать существенное влияние на изменение химического состава исходных седиментационно-погребенных морских вод. Известно, что растворенный в водах CO_2 играет большую роль в процессах взаимодействия в системе «вода-порода-газ», т.к. CO_2 активно вступает в реакцию с водовмещающими породами, вызывая растворение, осаждение и преобразования минералов (Kharaka, Nanor, 2014). В этой связи можно полагать, что поступление CO_2 в грязевулканические воды усиливает их агрессивность к натрийсодержащим водовмещающим породам, что приводит к интенсивному высвобождению из них Na^+ .

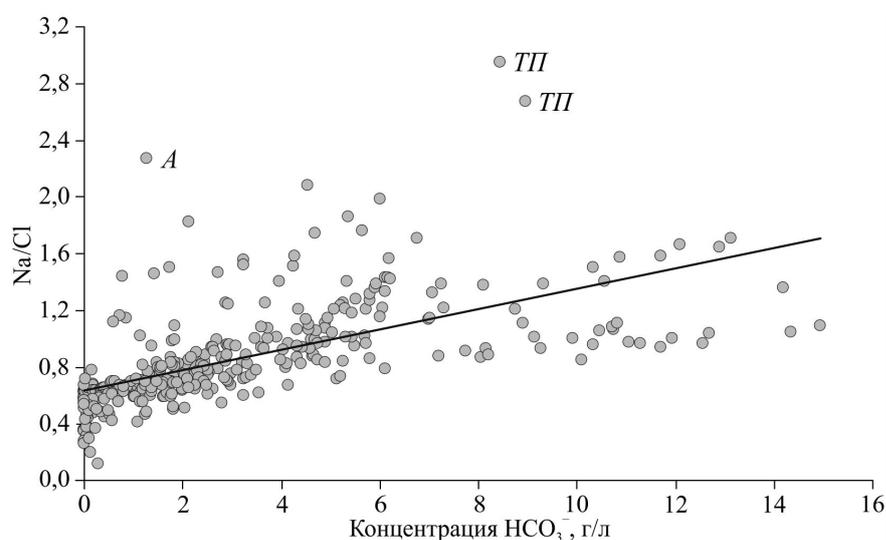
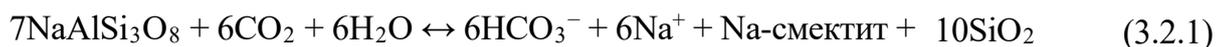


Рисунок 3.2.2. Соотношение концентрации HCO_3^- и отношения Na/Cl в водах грязевых вулканов Земли. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *A*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Таманского п-ова соответственно.

Исследования, специально проводимые для оценки возможностей захоронения CO_2 в подземных коллекторах (в том числе в гидрогеологических структурах), показывают, что повышение парциального давления CO_2 в геохимической системе приводит к понижению значений pH в подземных водах, а также к повышению в них концентраций HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , а также некоторых микрокомпонентов (Derakhshan-Nejad et al., 2019; Gaus, 2010; Gupta, Yadav, 2020; Kharaka et al., 2010; Rillard et al., 2019). В частности, в работе (Gupta, Yadav, 2020) показано, что увеличение концентраций Na^+ в подземных водах, насыщенных CO_2 , может происходить при растворении альбита в соответствии с реакцией (3.2.1).



Очевидно, что на химический состав подземных вод существенное влияние оказывает минеральный состав водовмещающих пород. По результатам обобщения и анализа данных о литохимическом составе сопочной брекчии для грязевых вулканов из разных регионов Земли было установлено, что значительная часть твердых грязевулканических выбросов состоит из глинистых минералов – монтмориллонита и гидрослюды (Ершов, Перстнева, 2018). Лабораторные эксперименты по оценке воздействия углекислого газа на систему «вода-глинистые минералы» (при температурах 70–80 °С и давлении газа 100–105 бар) показывают, что в контрольных образцах, подверженных воздействию CO_2 , в водном растворе наблюдалось значительное повышение концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и H_2SiO_3 (Sendula et al., 2017). Кроме того, в указанной работе для сравнения параллельно проводился аналогичный эксперимент, в котором система «вода-глинистые минералы» вместо углекислого газа насыщалась аргоном. Результаты данного эксперимента демонстрируют менее значимые изменения концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и H_2SiO_3 в водном растворе по сравнению с показателями, полученными при насыщении системы углекислым газом (Sendula et al., 2017).

Другими экспериментальными исследованиями (Szabó et al., 2016) было продемонстрировано, что растворение глинистых, силикатных и карбонатных пород водным раствором в присутствии CO_2 происходит с гораздо большей скоростью, чем в аналогичной системе без CO_2 . При этом авторами работы (Szabó et al., 2016) отмечается, что при растворении CO_2 в подземных водах наблюдается снижение показателя pH и происходит растворение силикатных и карбонатных пород, при котором в воды поступают Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} и Fe.

Рассуждая о возможных источниках поступления CO_2 в грязевые вулканы, здесь можно предполагать несколько вариантов. Закономерное распространение грязевых вулканов в пределах крупных нефтегазоносных бассейнов позволяет предположить, что CO_2 может поступать в грязевулканические очаги в результате биодегградации нефти. Процесс биодегградация нефти протекает в диапазоне температур от 20 до 70 °С с выделением большого количества изотопно-тяжелого CO_2 ($\delta^{13}\text{C} > +2 \text{‰ PDB}$) (Milkov, 2011). Анализ общемировых данных о химическом и изотопном составе

грязевулканических газов показывает, что для многих вулканов в составе газовых выбросов установлены примеси углекислого газа, образованного в результате анаэробной биodeградации нефти (Ершов, Бондаренко, 2020). Но при этом нужно также отметить, что концентрация CO_2 в газовых выбросах грязевых вулканов редко превышает 10 об. %. Для большинства грязевых вулканов Земли в составе грязевулканических газов преобладает CH_4 , где его содержание может достигать 80–90 об. % (Ершов, Бондаренко, 2020). В связи с этим можно было полагать, что грязевулканические воды могут обогащаться HCO_3^- и в результате анаэробного окисления метана (АОМ) – микробиального процесса, протекающего в бескислородных условиях, (Knittel, Voetius, 2009) в соответствие с реакцией (3.2.2). Отметим, что процесс АОМ повсеместно привлекается для объяснения образования карбонатных построек в местах просачивания CH_4 в морских осадках, в том числе и на морских грязевых вулканах (например, Von Rad et al., 1996).



Известно, что процесс АОМ сопровождается сульфатредукцией – восстановлением сульфат-ионов до сероводорода (Lin et al., 2017), что довольно хорошо согласуется с низкими концентрациями SO_4^{2-} в грязевулканических водах. Отметим, что обогащение пластовых вод нефтегазовых месторождений HCO_3^- , а также их истощение SO_4^{2-} связывают именно с процессом бактериального восстановления сульфатов (Порошин, Муляк, 2004). Однако необходимо учитывать, что высокая скорость АОМ должна обеспечиваться высокими концентрациями в водах SO_4^{2-} . Для грязевых вулканов, расположенных на морском дне, SO_4^{2-} непрерывно поступает из морской воды, которая служит практически неисчерпаемым источником этого аниона. Тогда как для наземных грязевых вулканов запас SO_4^{2-} определяется исходным содержанием в погребенных морских водах. В связи с этим можно полагать, что процесс АОМ происходил на ранних этапах эволюции бассейнов седиментации и в настоящее время в наземных грязевых вулканах ограничен низкими концентрациями SO_4^{2-} . Тем не менее, в выбросах наземных грязевых вулканов устанавливается присутствие анаэробных метанотрофов, поэтому совсем этот процесс исключить его нельзя (Wrede et al., 2012; Ren et al., 2018).

В работе (Алиев и др., 2017) с процессом сульфатредукции связывают образование кристаллов пирита в грязевых вулканах Азербайджана. По мнению авторов указанной работы, SO_4^{2-} в водах грязевых вулканов Азербайджана имеет, прежде всего,

поверхностное происхождение, являясь продуктом окисления сульфидов из грязевулканических брекчий и коренных пород. Кроме того, не исключается также поступление некоторого количества SO_4^{2-} в грязевулканические каналы с подземными водами из загипсованных толщ – в зоне контакта грязевулканических флюидов, обогащенных углеводородами, с такими грунтовыми водами из последних происходит выведение сульфатов, которые восстанавливаются до сероводорода и осаждаются в форме сульфидов. Скорее всего, эти процессы, имеют локальное распространение и не могут обеспечить интенсивное и повсеместное поступление SO_4^{2-} в грязевые вулканы в глобальном масштабе. Косвенно об этом свидетельствует тот факт, что концентрации сульфатной серы в грязевулканических водах Азербайджана довольно неоднородны – высокие значения наблюдаются только для некоторых вулканов (причем, в твердых выбросах которых чаще всего и обнаруживается пирит), тогда как ее фоновое содержание довольно невелико (Алиев и др., 2017).

Поступление CO_2 в грязевые вулканы может быть связано также с образованием органических кислот в осадочных отложениях и последующей их ферментацией. В работе (Land, Macpherson, 1992) отмечается, что высокие концентрации органических кислот в поровых водах нефтегазовых месторождений Мексиканского залива наблюдаются в интервале температур от 60 до 140 °С – при меньших и больших температурах происходит их микробиальное и термогенное разложение соответственно. На основании этих данных в работе (Haese et al., 2006) выдвинуто предположение, что во время восходящей миграции грязевулканических вод к земной поверхности может происходить микробиальное разложение органических кислот (в частности, ферментация ацетата) с образованием CO_2 и CH_4 . Ферментация ацетата происходит в соответствии с реакцией (3.2.3) (Whiticar et al, 1986).



Можно также полагать, что в грязевулканические очаги возможно поступление некоторого количества глубинного CO_2 . Данные об изотопном составе $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ в газах грязевых вулканов свидетельствуют о возможном присутствии в них CO_2 , образующегося при дегазации мантии, для которого $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ составляет примерно –6 ‰ PDB (Галимов, 1968). Однако присутствие мантийных дериватов в газах грязевых вулканов является дискуссионным вопросом, что во многом обусловлено отсутствием

однозначных критериев их идентификации. Например, для грязевых вулканов Грузии (Средне-Куринская впадина) было установлено присутствие в газах гелия с высокими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, что указывает на его мантийный источник (Лаврушин и др., 2009). В то же время для грязевых вулканов Таманского п-ова, в газовых выбросах которых наблюдается изотопно-тяжелый CO_2 , данные по изотопному составу гелия не подтверждают его мантийное происхождение (Kikvadze et al., 2010).

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что под действием CO_2 в грязевых вулканах происходит непрерывное растворение вмещающих пород, которое приводит к увеличению концентрации Na^+ в грязевулканических водах. Наряду с этим за счет поступления CO_2 в грязевулканических водах также возрастает содержание HCO_3^- . Таким образом, в грязевулканических водах происходит совместное накопление Na^+ и HCO_3^- . На этом основании можно сделать предположение, что воды грязевых вулканов, в газовых выбросах которых наблюдается высокое содержание CO_2 , будут отличаться более высокими концентрациями HCO_3^- и повышенными значениями Na/Cl относительно морской воды. Отметим, что в работе (Киквадзе, 2016) для грязевых вулканов Азербайджана и Таманского п-ова была установлена положительная корреляционная зависимость между концентрацией HCO_3^- в грязевулканических водах и содержанием CO_2 в составе газовых выбросов вулканов (рис. 3.2.3). Было установлено, что в грифонах и сальзах, выделяющих газы с более высоким содержанием CO_2 , в грязевулканических водах наблюдались повышенные концентрации HCO_3^- .

Повышенные значения отношения Na/Cl в грязевулканических водах могут иметь и альтернативное объяснение. Например, в работе (Hensen et al., 2007) высокое отношение Na/Cl в водах грязевых вулканов Кадисского залива связывают с поступлением в них дегидратационных вод, обогащенных Na^+ , что объясняет также более «пресную» минерализацию грязевулканических вод по отношению к морской воде. Кроме того, авторы указанной работы полагают, что затем эти воды растворяют некоторое количество галита, что в результате приводит к наблюдаемым вариациям значений Na/Cl в разных грязевых вулканах. Авторы работы (Лаврушин и др., 2021) также считают, что обогащение грязевулканических вод в Керченско-Таманской области Na^+ происходит при фазовом переходе смектита в иллит, который сопровождается сокращением обменной емкости глин и поступлением в водный раствор элементов, входивших в обменный пакет смектитов. Отметим, что модель, предложенная в работе (Hensen et al., 2007), не объясняет

установленную корреляционную связь между Na/Cl и HCO_3^- . В свою очередь, авторы работы (Лаврушин и др., 2021) полагают, что при взаимодействии поступившего в раствор Na^+ с водорастворенными формами CO_2 происходит формирование грязевулканических вод с высоким содержанием HCO_3^- . В то же время экспериментальные исследования по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях показывают, что непосредственно сама дегидратация смектита практически не изменяет отношения Na/Cl в поровых водах, которое в течение экспериментов остается примерно таким же, как у морской воды (Hüpers, Kopf, 2012).

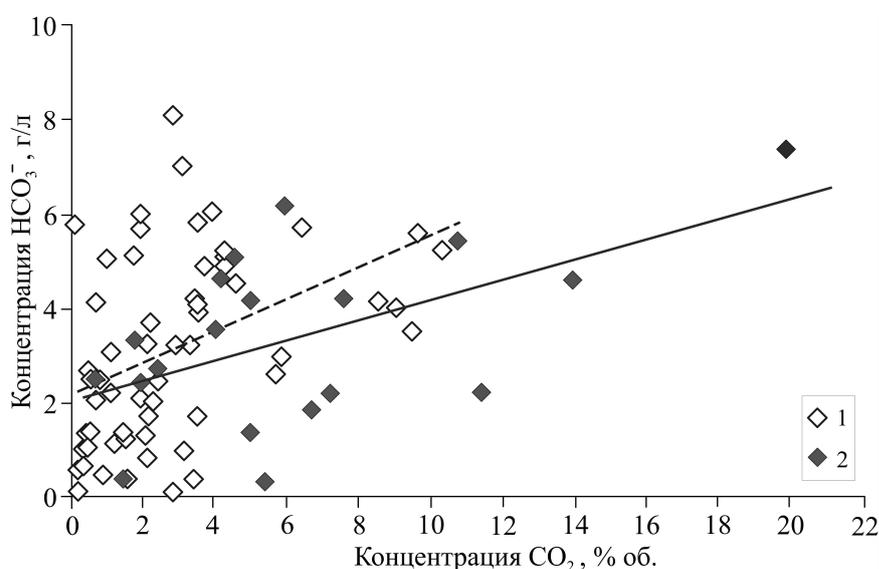


Рисунок 3.2.3. Соотношение концентрации HCO_3^- в водах грязевых вулканов Азербайджана (1) и Таманского п-ова (2) с содержанием CO_2 в выделяющихся из них газов (Киквадзе, 2016). Пунктирной линией показан тренд для грязевых вулканов Азербайджана, сплошной – для грязевых вулканов Таманского п-ова.

Реакция перекристаллизации смектита в иллит протекает с потреблением из водного раствора калия, который фиксируется в иллите (McKinley et al., 2003). Отсутствие доступного калия может повысить стабильность смектита и ингибировать процесс трансформации глинистых минералов. Лабораторные эксперименты по моделированию процесса дегидратации смектита, выполненные при разных температурах и давлениях, показывают, что при иллитизации смектита в морских поровых водах на фоне понижения общей минерализации наблюдается снижение концентрации K^+ и, как следствие, уменьшение значений соотношения K/Cl (Hüpers, Kopf, 2012). Необходимо подчеркнуть, что при проведении этих экспериментов практически полное истощение K^+ в водном

растворе было достигнуто при концентрации Cl^- около 9–12 г/л. Однако в грязевулканических водах концентрации Cl^- для 50 % проанализированных проб составляют менее 7,3 г/л, но при этом концентрации K^+ в них редко составляют менее 10 мг/л. При этом коэффициент ранговой корреляции между K^+ и Cl^- в грязевулканических водах довольно невысокий и составляет 0,39 (табл. 3.1.1). Возможно, K^+ поступает в грязевулканические воды из дополнительного источника. Как уже было сказано выше, под действием CO_2 в грязевых вулканах происходит интенсивное растворение вмещающих пород, в результате которого в грязевулканические воды может поступать не только Na^+ , но и целый ряд других элементов, включая K^+ . Соответственно, этот процесс будет способствовать одновременному накоплению в подземных водах K^+ и HCO_3^- . В грязевулканических водах на это указывает, в частности, достаточно тесная положительная корреляция между соотношениями K/Cl и Na/Cl – коэффициент ранговой корреляции Спирмена для них составляет 0,52. Поступление в водный раствор дополнительного K^+ , который в дальнейшем фиксируется в иллите при дегидратации смектита, способствует еще большему опреснению грязевулканических вод. Вышесказанное объясняет также слабую отрицательную корреляцию между Cl^- и HCO_3^- (табл. 3.1.1). Однако, на величину коэффициента корреляции между Cl^- и HCO_3^- случае могут влиять и другие факторы. Например, из-за эффекта высаливания – повышение минерализации грязевулканических вод будет оказывать обратное влияние на растворимость CO_2 . Известно, что после растворения в воде одного моля NaCl растворимость CO_2 в этой воде уменьшается примерно на 20 % (Наумов и др., 1971). Или, например, при частичном подавлении АОМ, которое может происходить также при повышении минерализации грязевулканических вод (Maignien et al., 2013).

Для вод грязевых вулканов характерно существенное обогащение бором относительно морской воды. Известно, что в морской воде значение Cl/B составляет около 4200 (Войткевич и др., 1990). Несмотря на морской генезис первичных грязевулканических вод, отношение Cl/B в них существенно ниже, чем в морской воде (рис. 3.2.3). В большинстве случаев (около 80 % проб) отношение Cl/B составляет менее 400. При этом увеличение концентраций бора в грязевулканических водах, а также их наблюдаемые вариации нельзя связывать с процессами разбавления-эвапоритизации, т.к. корреляция между Cl^- и B для исследуемых вод не была установлена (табл. 3.1.1). Хотя в работе (Köster et al., 2019) на примере вод из разных гидрогеологических обстановок

показано, что эти компоненты положительно коррелируют в широком диапазоне концентраций – от 1 до 100000 мг/л для Cl^- и от 0,01 до 1000 мг/л для В.

Поступление бора в грязевулканические воды принято объяснять десорбцией из глинистых минералов при трансформации смектита в иллит (Лаврушин и др., 2015; Korf, Deyhle, 2002; Hensen et al., 2004; Sokol et al., 2019). Реакции перекристаллизации смектита в иллит сопровождаются выделением большого количества маломинерализованных изотопно-тяжелых дегидратационных вод. В частности, это объясняет положительную корреляцию между содержаниями бора и кислорода-18 в грязевулканических водах (рис. 4.2.1). Отметим, что в лабораторных экспериментах десорбция бора из глин происходит с повышением температуры и полностью завершается при достижении 100 °С (You et al., 1995). При дальнейшем повышении температуры (до 200 °С) происходит только мобилизация бора из кристаллической решетки глинистых минералов. Процесс иллитизации смектита в реальных геологических условиях начинается в диапазоне температур 60–90 °С и завершается в диапазоне температур 90–140 °С (Freed, Peacor, 1989). Такой большой разброс пороговых температур объясняется тем, что ход реакции иллитизации смектита контролируется в основном кинетическими факторами (Pytte, Reynolds, 1989). Существует обратная корреляция между температурой и временем реакции: при температуре 250 °С превращение смектита в иллит занимает около 10 лет, при температуре 70 °С – около 300 млн. лет. Таким образом, температурные диапазоны десорбции бора и иллитизации смектита во многом пересекаются, но не совпадают полностью. Из результатов лабораторных экспериментов по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях хорошо видно, что возможны ситуации, когда концентрация Cl^- в поровой воде еще остается высокой (т.е. дегидратация еще не началась), а концентрация В уже значительно увеличилась (Hüpers, Korf, 2012). Вышесказанное хорошо объясняет наблюдаемую невысокую отрицательную корреляцию между Cl^- и В.

Отметим, что между концентрациями В и HCO_3^- в грязевулканических водах установлена положительная корреляция (табл. 3.1.1). При этом для отношения $\text{Cl}^-/\text{В}$ и HCO_3^- эта связь проявляется более отчетливо (рис. 3.2.4). Коэффициент ранговой корреляции Спирмена в этом случае будет составлять $-0,64$ (т.е. поменяет знак и увеличится по абсолютному значению). Выше было показано, что отношение Na/Cl в грязевулканических водах отражает степень их метаморфизации под действием CO_2 .

Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между Na/Cl и Cl/B имеет достаточно высокое значение и составляет $-0,74$. На корреляцию между HCO_3^- и B ранее уже обращали внимание другие исследователи (Haese et al., 2006; Sokol et al., 2019) В работе (Sokol et al., 2019) говорится о том, что повышение содержания HCO_3^- в глубинных резервуарах грязевых вулканов дополнительно ускоряет взаимодействие в системе «вода-порода» и грязевулканические воды обогащаются макро- и микрокомпонентами, в том числе бором. В работе (Haese et al., 2006) обсуждаемая связь объясняется тем, что ферментация органических кислот и десорбция бора из глин протекают в схожих температурных диапазонах, т.е. накопление HCO_3^- и B происходит практически одновременно.

Интересно также отметить слабую положительную корреляцию между концентрацией B и pH в грязевулканических водах (табл. 3.2.1). Известно, что в реакциях адсорбции-десорбции бора часто наблюдается гистерезис (Goldberg, 1997). При низких pH адсорбция бора не является полностью обратимой, т.е. при десорбции бор в глинах удерживается в большем количестве, чем при адсорбции (Chen et al., 2009). С повышением pH гистерезис уменьшается и адсорбированный бор становится все более доступным для десорбции. Этим отчасти можно объяснить наблюдаемую корреляцию между pH и B .

Другой особенностью грязевулканических вод является их обогащение Br . Для вод грязевых вулканов отношение Cl/Br в основном находится в диапазоне от 50 до 450. Для морской воды отношение Cl/Br в среднем равно 293 (Войткевич и др., 1990). Для 16 % всех проб грязевулканических вод отношение Cl/Br составляет 293 ± 50 , т.е., учитывая возможные погрешности химического анализа, практически соответствует морской воде. Также около 12 % проб характеризуются значениями Cl/Br превышающими данный показатель в морской воде. Для грязевулканических вод установлена тенденция уменьшения отношения Cl/Br при снижении общей минерализации (рис. 3.2.5). Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между концентрацией Cl^- и соотношением Cl/Br составляет 0,48. На рисунке рис. 3.2.5 видно, что при солёности выше, чем солёность морской воды, отношение Cl/Br в грязевулканических водах совсем незначительно отличается от значения этого показателя в морской воде. Следовательно, формирование высокоминерализованных вод в грязевых вулканах в основном является следствием процессов эвапоритизации (вероятно, в условиях сухого и жаркого климата), поскольку увеличение солёности грязевулканических вод за счет растворения галита сопровождалось

бы более высокими значениями отношения Cl/Br. Аномально высокие значения Cl/Br установлены для двух проб из Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин), а также для одной пробы из вулкана Anglais Point (Тринидад и Тобаго). По всей видимости, это обусловлено погрешностями определения Br в указанных пробах. Поскольку для пробы из вулкана Anglais Point отношение Na/Cl является очень близким к значению в морской воде. Тогда как в указанных пробах из Южно-Сахалинского грязевого вулкана наблюдаются не типично низкие для этого вулкана концентрации Br.

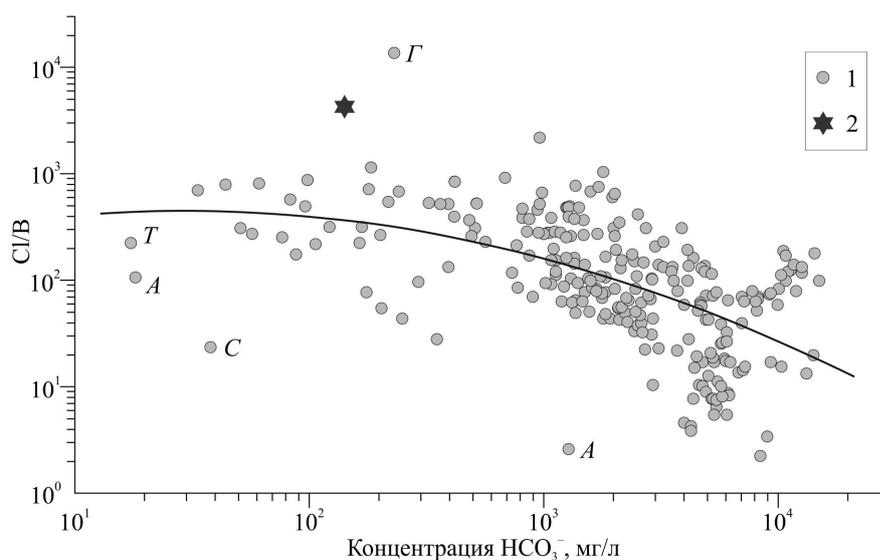


Рисунок 3.2.4. Соотношение концентрации HCO₃⁻ и Cl/Br в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами A, Г, C, T отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана, Грузии, о. Сахалин и Тайваня соответственно.

В то же время низкие значения отношения Cl/Br в сочетании с пониженной минерализацией в грязевулканических водах, вероятно, связаны с дополнительным поступлением брома в водный раствор. В работе (Лаврушин, 2012) обогащение грязевулканических вод бромом, также как и бором, связывают с процессом десорбции данных элементов из обменного комплекса глинистых минералов. Однако лабораторные эксперименты по уплотнению смектита при высоких температурах (до 150 °C) и давлениях (до 150 МПа) показывают, что отношение Cl/Br в вытесненной воде практически не изменяется (Strydom et. al., 2019). При этом в экспериментах (Красинцева, 1968) установлено, что при уплотнении и нагревании морских осадков в поровых растворах наблюдается снижение отношения Cl/Br за счет увеличения концентрации Br⁻, а

в некоторых случаях также за счет незначительного уменьшения концентрации Cl^- . Помимо этого, низкие значения отношения Cl/Br могут являться следствием поступления в грязевулканические воды биогенного брома – из осадочных отложений, обогащенных органическим веществом.

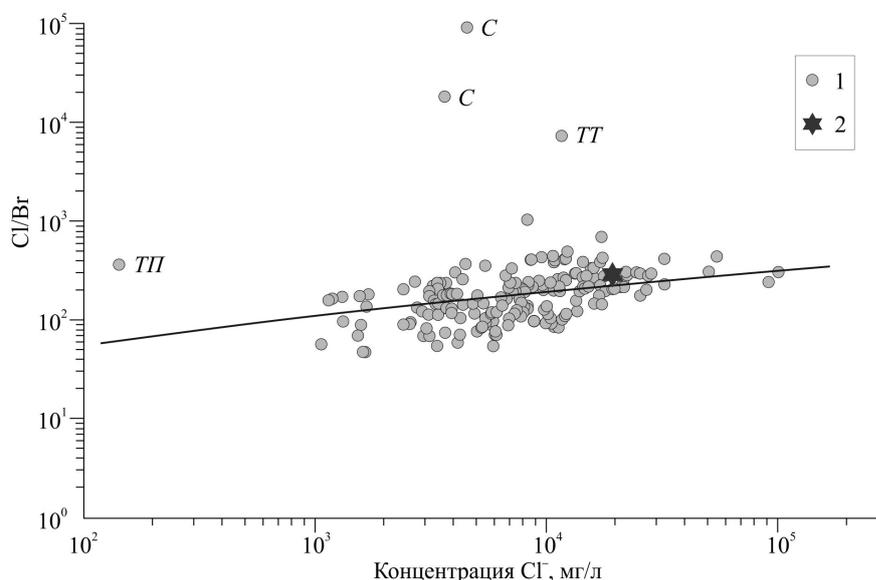


Рисунок 3.2.5. Соотношение концентрации Cl^- и Cl/Br в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *C*, *TT*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов о. Сахалин, Тринидада и Тобаго и Таманского п-ова соответственно.

При проведении экспериментальных исследований в работе (Красинцева, 1968) было установлено, что содержание органического углерода в осадочных отложениях коррелирует с концентрацией Br в поровых растворах. В частности, было установлено, что в образце морского осадка с содержанием органического углерода более 3 % концентрация Br в поровом растворе была выше, чем в образце с содержанием органического углерода менее 1 %. При нагревании образцов (до 80°C), обогащение поровых растворов Br происходило более интенсивно уже на ранних этапах эксперимента, что подтверждает извлечение Br из комплекса органических соединений, поскольку повышенные температуры активизируют процессы деструкции органического вещества. Нельзя исключать также, что грязевулканические воды, характеризующиеся пониженной минерализацией и низкими значениями отношения

Cl/Br, образуются в результате смешения с метеорными водами, которые, как правило, имеют отношения Cl/Br ниже, чем в морской воде (Alcalá, Custodio, 2008).

На содержание Mg^{2+} в грязевулканических водах, вероятно, оказывают влияние несколько факторов. Прежде всего, как было отмечено выше, на концентрацию Mg^{2+} в грязевулканических водах оказывают влияние процессы разбавления-эвапоритизации, что проявляется наличием положительной корреляции с Cl^- (табл. 3.2.1). При этом по отношению к морской воде для грязевулканических вод характерно истощение Mg^{2+} . Возможно, некоторая часть Mg^{2+} удаляется из водного раствора при осаждении карбонатных минералов, а другая часть при доломитизации известняков (замещение $CaCO_3$ на $CaMg(CO_3)_2$). Поэтому между Ca^{2+} и Mg^{2+} в грязевулканических водах наблюдается довольно тесная положительная корреляционная связь (табл. 3.1.1). Не исключается также поглощение Mg^{2+} глинистыми минералами в результате сорбционных процессов. Помимо этого, слабая положительная корреляция была установлена между отношениями Mg/Cl и Na/Cl (коэффициент ранговой корреляции Спирмена составляет 0,19). В этом случае можно предположить, что Mg^{2+} дополнительно поступает в водный раствор в результате растворения пород под действием CO_2 . Таким образом, при одних условиях – низкой концентрации Mg^{2+} – происходит его извлечение из водовмещающих пород и накопление в водном растворе. При других условиях – высокой концентрации Mg^{2+} и повышенной щелочности – происходит его выведение из водного раствора. Это обуславливает отсутствие корреляционной связи между Mg^{2+} и HCO_3^- (табл. 3.1.1).

Содержание Ca^{2+} в грязевулканических водах регулируется карбонатным равновесием. Об этом свидетельствуют отрицательные корреляции между Ca^{2+} и HCO_3^- , а также Ca^{2+} и pH (табл. 3.1.1). Высокие концентрации HCO_3^- и относительно высокие значения pH приводят к тому, что грязевулканические воды достигают состояния пересыщения относительно $CaCO_3$, что указывает на возможность осаждения карбонатных минералов. В этом случае процесс осаждения $CaCO_3$ будет способствовать выведению Ca^{2+} из грязевулканических вод с новообразующейся минеральной фазой. Возможность осаждение карбоната кальция в грязевулканических водах продемонстрирована в серии лабораторных экспериментов, проведенных на примере Южно-Сахалинского вулкана (Никитенко, 2016b; Никитенко, 2019b). Детальное описание этих экспериментов приводится в главе 5.

3.3. Геотермические условия и глубины образования очагов грязевых вулканов

Исследования процессов грязевулканической деятельности имеет продолжительную историю, однако, несмотря на это до сих пор точно не известно на каких глубинах и соответственно при каких физико-химических условиях происходит формирование грязевулканических флюидов. Косвенно глубины расположения очагов грязевых вулканов устанавливаются по стратиграфическому возрасту наиболее древних обломков горных пород, присутствующих в составе сопочной брекчии. Кроме того, довольно часто для оценки глубины проникновения корней грязевых вулканов в осадочный чехол применяют геофизические методы (сейсмическое и электромагнитное зондирование и т.д.) и изотопно-геохимические исследования газовой и водной компоненты грязевулканических выбросов. При этом стоит заметить, что до настоящего времени также остается открытым вопрос, где формируются грязевулканические воды, газы и брекчия – в одном резервуаре или поступают с разных глубин осадочного разреза. Поэтому оценки глубин залегания грязевулканических очагов, полученные тем или иным методом следует считать условными.

Известно, что температуры подземных вод несут информацию не только о физико-химических условиях их формирования, но и о глубине циркуляции, если известны значения геотермического градиента территории. Однако температуры вод, разгружаемых грязевыми вулканами на земную поверхность, не соответствуют реальным температурам на глубине их формирования, т.к. по мере подъема флюида через систему проводящих каналов вулкана происходит его охлаждение. Температуры грязевулканических вод, измеряемые на поверхности, как правило, не превышают 30 °С и коррелируют с сезонными и суточными колебаниями температуры воздуха (Mazzini, Etiope, 2017; Kikvadze et al., 2020; Ершов, 2016). Очевидно, что во время извержения грязевых вулканов, когда происходит стремительная разгрузка подземных флюидов, температуры изливаемых вод будут иметь значения наиболее близкие к температурам в грязевулканических очагах. При этом зафиксировать температуры грязевулканических вод в эруптивном центре во время извержения практически невозможно. В литературе имеются сведения, что во время извержения грязевого вулкана Локбатан (Азербайджан)

в 2001 г. температура изливаемой глинистой массы недалеко от эруптивного центра составляла около 70 °С (Mukhtarov et al., 2003).

Исследования химического состава грязевулканических вод позволяют оценить для них ориентировочные глубинные температуры с помощью гидрохимических геотермометров – полуэмпирических зависимостей, связывающих температуру и концентрацию или отношения концентраций некоторых компонентов химического состава (Na, K, Ca, Mg, Li, SiO₂) исследуемых вод (Fournier, Truesdell, 1973; Fournier, 1977; Fournier, Potter, 1979; Fouillac, Michard, 1981; Giggenbach, 1988; Kharaka, Mariner, 1989). Использование того или иного геотермометра имеет свои специфические особенности, которые во многом определяются литологическим составом водовмещающих пород. Считается, что для вод грязевых вулканов наиболее подходящим является Mg-Li геотермометр, который был специально разработан для подземных вод осадочных бассейнов с температурами до 350 °С (Лаврушин, 2012; Kharaka, Mariner, 1989; Kikvadze et al., 2020).

В настоящем разделе приводятся результаты расчетов глубинных температур, выполненных с помощью гидрохимических геотермометров, для вод грязевых вулканов, расположенных в разных регионах (Никитенко, 2020d; Никитенко, 2021). Основой для расчета температур послужила составленная база данных химического состава грязевулканических вод. Для получения надежных температурных оценок использовалось несколько геотермометров – Mg-Li, Na-Li, Na-K и K-Mg (Giggenbach, 1988; Kharaka, Mariner, 1989).

Оценка глубинных температур по гидрохимическим геотермометрам показала, что воды грязевых вулканов в разных регионах формируются при разных температурах (рис. 3.3.1). Преимущественный диапазон температур генерации вод для большинства исследуемых грязевых вулканов находится в интервале от 50 до 100 °С. Наиболее высокие температурные условия генерации грязевулканических вод установлены для вулканов Аляски, Туркменистана, Керченского п-ова и о. Сахалин. Медианные значения глубинных температур по разным геотермометрам для вод грязевых вулканов Аляски составляют от 97 до 134 °С, для Туркменистана – от 98 до 99 °С, для Керченского п-ова – от 68 до 117 °С и для о. Сахалин – от 71 до 160 °С. Также достаточно высокие температуры генерации грязевулканических вод были получены по Na-K и K-Mg геотермометрам для вулканов Тайваня и Таманского п-ова. По указанным

геотермометрам глубинные температуры для вод грязевых вулканов Тайваня составляют от 87 до 88 °С, а для Таманского п-ова – от 83 до 92 °С. В то же время для вод грязевых вулканов о. Сахалин и Керченского п-ова по Na-K и K-Mg геотермометрам были получены наиболее низкие значения глубинных температур. Для остальных рассматриваемых регионов диапазон расчетных температур генерации грязевулканических вод находится преимущественно в диапазоне от 50 до 60 °С.

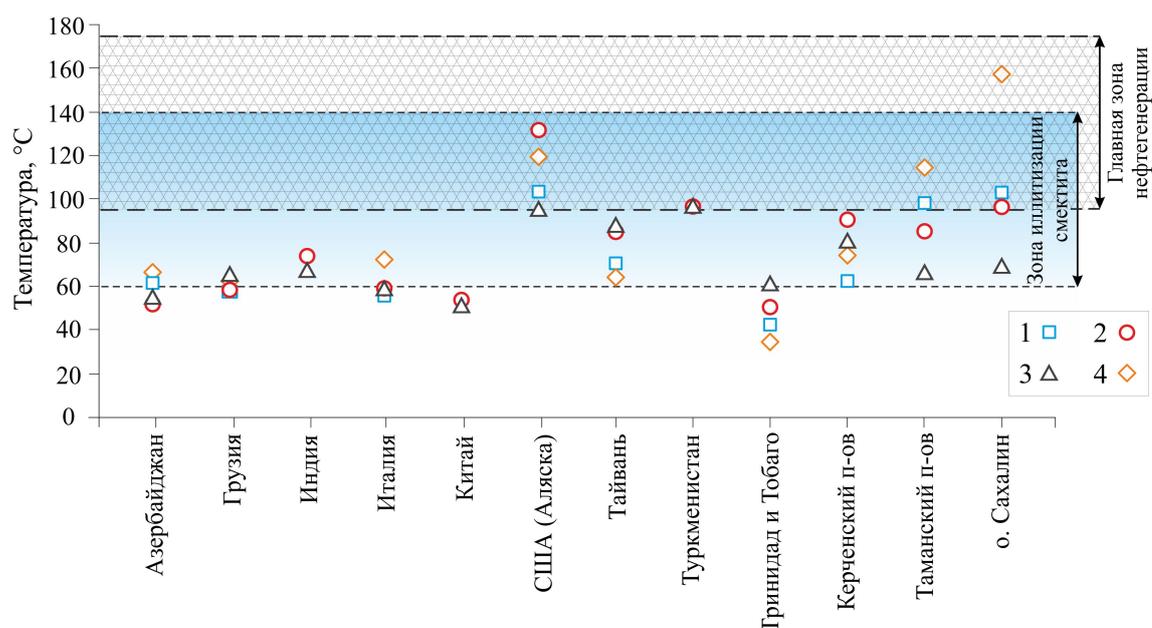


Рисунок 3.3.1. Глубинные температуры вод грязевых вулканов в разных регионах Земли, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам: 1 – Mg-Li, 2 – K-Na, 3 – K-Mg, 4 – Na-Li. По каждому геотермометру представлены медианные значения расчетных температур. Диапазоны температур иллитизации смектита и главной зоны нефтегенерации приведены по данным (Freed, Peacor, 1989) и (Pepper, Corvi, 1995) соответственно.

Значения глубинных температур для вод грязевых вулканов, получаемые из расчета по гидрохимическим геотермометрам, необходимо считать ориентировочными, поскольку их использование не всегда дает однозначные результаты. Сопоставление температур генерации грязевулканических вод, рассчитанных по Mg-Li, Na-Li, Na-K и K-Mg геотермометрам, показало, что лучше всего согласуются значения температур Mg-Li и Na-Li геотермометров (коэффициент корреляции Спирмена между ними составляет 0,88), а также Na-K и K-Mg геотермометров (коэффициент корреляции Спирмена между ними составляет 0,80) (рис. 3.3.2). Наименьшей сходимостью характеризуются значения

температур, полученные по Na-Li и K-Mg геотермометрам (коэффициент корреляции Спирмена между ними составляет 0,33). Отметим также, что по некоторым геотермометрам полученные температуры имели аномально низкие (отрицательные) или, наоборот, очень высокие значения (около 500–600 °С), которые были исключены при расчете средних показателей глубинных температур грязевулканических вод для каждого региона. Всего в собранной базе данных насчитывается две пробы, для которых по Mg-Li и Na-Li геотермометрам были получены отрицательные температуры. Эти пробы относятся к грязевому вулкану Siao-fen-wei на Тайване (Chao et al., 2013). В свою очередь, очень высокие температуры были получены по Na-K геотермометру для двух проб из грязевого вулкана Южный Нефтяной на Таманском п-ове (Лаврушин и др., 2003). Отметим, что в собранной базе данных указанные пробы характеризуются наименьшей минерализацией, которая составляет около 300–600 мг/л. На достоверность оценки температур формирования подземных вод могут оказывать влияние несколько факторов – неоднородность литологического состава вмещающих пород, смешение анализируемых вод с более холодными водами, неравновесность состава подземных вод с вмещающими породами, а также состав растворенных газов (Шестакова, Гусева, 2018).

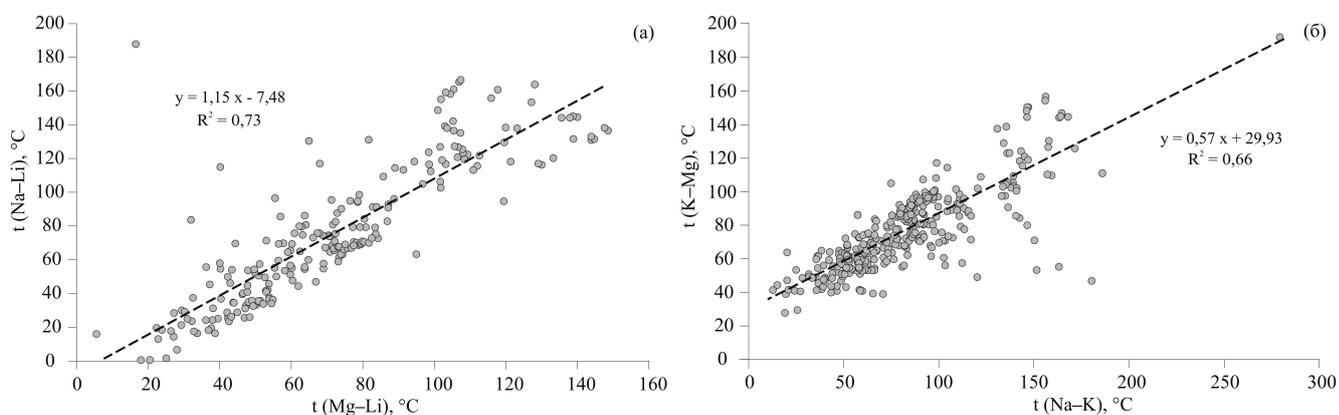


Рисунок 3.3.2. Соотношение глубинных температур для вод грязевых вулканов из разных регионов Земли, рассчитанных по Mg-Li и Na-Li (а), Na-K и K-Mg (б) гидрохимическим геотермометрам.

Исходя из значений глубинных температур грязевулканических вод, рассчитанных по гидрохимическим геотермометрам, и региональных геотермических градиентов были установлены ориентировочные глубины залегания грязевулканических очагов. Геотермические градиенты для каждого исследуемого района определялись по в

соответствии с уровнем теплового потока (Davies, 2013) в этих регионах и средней теплопроводности осадочных пород, которая была принята за $1,6 \text{ Вт/м}^\circ\text{С}$ («Физические свойства горных пород...», 1984). Расчеты показали, что глубины залегания резервуаров, из которых осуществляется водное питание грязевых вулканов, в разных регионах Земли несколько отличаются, но при этом эти отличия нельзя назвать существенными (рис. 3.3.3). При заданных параметрах средняя глубина залегания грязевулканических очагов составляет от 1,0 до 3,5 км. На рисунках 3.3.1 и 3.3.3 видно, что встречаются случаи, когда глубины залегания грязевулканических очагов в разных регионах примерно одинаковы, но значения глубинных температур для них значительно различаются. Примером этому являются грязевые вулканы на Аляске, где высокие температуры формирования грязевулканических вод обусловлены повышенным тепловым потоком на этой территории.

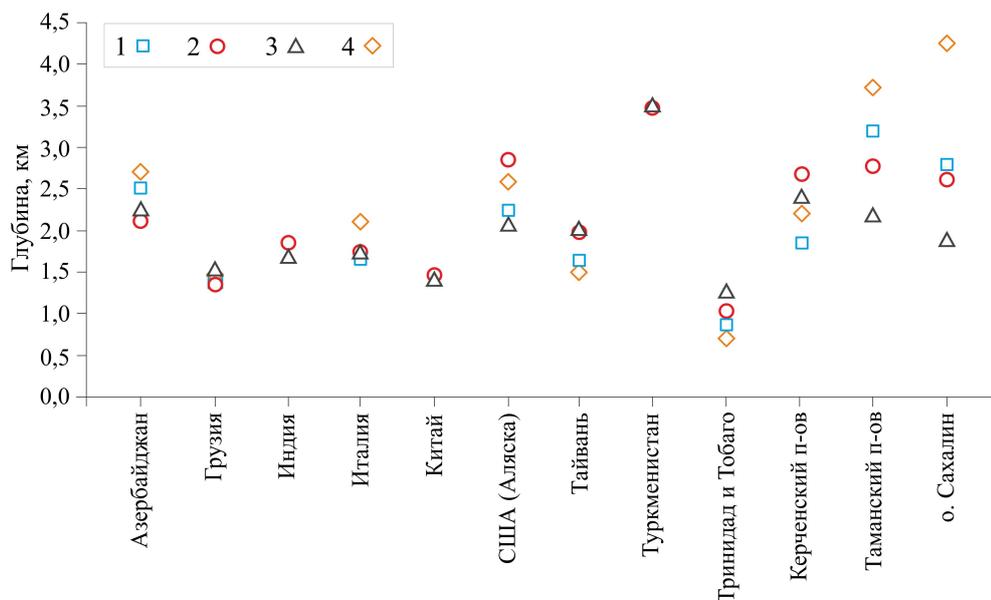


Рисунок 3.3.3. Оценки глубины залегания очагов грязевых вулканов в разных регионах Земли, установленные на основании температур генерации грязевулканических вод, рассчитанных по гидрохимическим геотермометрам: 1 – Mg-Li, 2 – K-Na, 3 – K-Mg, 4 – Na-Li. Представлены медианные значения рассчитанных глубин.

Полученные с помощью гидрохимических геотермометров значения температур генерации грязевулканических вод носят оценочный характер, поэтому установленные на их основании глубины залегания грязевулканических очагов также следует считать условными. При этом нужно учитывать также, что теплопроводность горных пород в

реальных геологических условиях может варьировать в широких пределах и, соответственно, сильно отличаться от среднего справочного значения. Это тоже может вносить свой вклад в погрешность при расчете глубины залегания грязевулканических очагов. Однако при сравнительном анализе грязевых вулканов из разных регионов Земли данный метод позволяет установить определенные сходства и различия протекания процессов грязевого вулканизма в глобальном масштабе.

Сведения о геотермических условиях и глубинах генерации грязевулканических вод имеют важное значение для понимания геохимических процессов, протекающих на глубине заложения грязевулканических очагов. Глубинные температуры для вод грязевых вулканов во многом совпадают с зоной гидрослюдизации глин (трансформации смектита в иллит), верхняя граница которой соответствует диапазону температур от 60 до 90 °С, а нижняя от 90 до 140 °С (Freed, Peacor, 1989). Это согласуется с одной из гипотез образования грязевых вулканов, согласно которой аномально высокие пластовые давления в грязевулканических очагах инициируются процессами преобразования осадочных пород. Кроме того температуры генерации вод грязевых вулканов, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам, и установленные на их основании глубины заложения грязевулканических очагов во многом совпадают с зоной нефтегазогенерации. Согласно данным, представленным в работе (Pepper, Corvi, 1995) главная зона нефтегенерации соответствует диапазону температур от 95 до 175 °С, тогда как главная зона газогенерации соответствует более высоким температурам – от 105 до 220 °С (Pepper, Corvi, 1995). В этом случае при величине теплового потока, 60 mW/m^2 зона нефтегенерации будет располагаться на глубине от 1,0 до 4,5 км, а зона газогенерации – от 1,7 до 7,5 км. При этом грязевые вулканы пространственно часто сопряжены с месторождениями нефти и газа (Алиев и др., 2015), а грязевулканические воды по своим изотопным и химическим показателям проявляют большое сходство с пластовыми водами нефтегазовых месторождений (Никитенко, Ершов, 2021c; Никитенко, Ершов, 2021d; Nikitenko, Ershov, 2021). Наиболее характерными геохимическими признаками для тех и других вод выступают повышенные концентрации гидрокарбонат-ионов, йода, бора, брома, а также низкое содержание сульфат-ионов. Сходство грязевулканических и пластовых вод, прежде всего, может быть обусловлено едиными геологическими условиями их распространения – в пределах крупных осадочных бассейнов, где большое влияние на

состав подземных вод оказывают процессы гидростатического уплотнения осадочных толщ, термической дегидратации глинистых минералов, созревания органического вещества, а также взаимодействие в системе «вода-порода-газ». Выявленные закономерности, по меньшей мере, свидетельствуют о парагенетической связи грязевых вулканов с месторождениями нефти и газа.

3.4. Выводы по главе 3

Систематизация и анализ общемировых данных о химическом составе вод наземных грязевых вулканов позволили установить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности грязевого вулканизма. Грязевулканические воды в основном являются слабощелочными, с минерализацией преимущественно в диапазоне от 5 до 25 г/л. Как правило, грязевулканические воды принадлежат к Cl–Na типу (около 58 % проб), несколько меньшее распространение получили воды Cl–HCO₃–Na (около 23%) и HCO₃–Cl–Na (около 12%) типов. Построенные эмпирические плотности распределения основных гидрохимических показателей для грязевых вулканов позволили оценить для них наиболее типичные концентрации, которые могут быть полезны для идентификации потенциальных участков развития грязевого вулканизма, когда вулканы плохо выражены в рельефе или не доступны для визуального распознавания на земной поверхности (например, находящиеся в состоянии покоя или расположенные на дне морских акваторий).

Совокупный анализ химических и изотопных ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) показателей грязевулканических вод позволил установить, что при формировании грязевулканических очагов в них локализуются главным образом седиментационно-погребенные морские воды. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом связаны с взаимодействием в системе «вода-порода-газ». Среди таких взаимодействий можно отметить поступление CO₂ в грязевые вулканы, гидролиз алюмосиликатов, сорбция-десорбция элементов из обменного комплекса глин, иллитизация смектита, сульфатредукция, осаждение карбонатных минералов. При этом установлено также, что большую роль на формирование химического состава грязевулканических вод оказывают процессы разбавления (метеорными и дегидратационными водами) и испарительное концентрирование. Наложение всех этих

процессов, интенсивность протекания которых отличается в разных грязевых вулканах, обуславливает наблюдаемое многообразие химического состава грязевулканических вод и установленные различия между грязевыми вулканами в разных регионах. Эти различия преимущественно проявляются по минерализации, содержанию бора, гидрокарбонат-иона, значениям отношения Na/Cl . Установленные региональные отличия грязевулканических вод указывают на разную степень постседиментационных изменений исходных седиментационных вод. Установлено, что такие отличия могут быть связаны с различиями источников и интенсивности поступления CO_2 в грязевые вулканы. На этом основании можно сделать вывод, что поступление CO_2 в грязевые вулканы оказывает существенное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод.

ГЛАВА 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЗЕМЛИ

Изотопный состав кислорода и водорода в водах грязевых вулканов является важным показателем их генезиса. На основании значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах предлагаются различные модели их формирования. Согласно этим моделям источником водной фазы грязевулканического вещества могут выступать седиментационные воды морского генезиса, захороненные в процессе формирования осадочных бассейнов, дегидратационные воды, образованные в результате перекристаллизации глинистых минералов в условиях высоких температур и давлений, а также метеорные воды. Эволюцию изотопного состава кислорода и водорода в грязевулканических водах, прежде всего, связывают с процессами смешения вод указанного генезиса в разном соотношении. Кроме того, нередко наблюдаемые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах объясняются изотопным обменом с вмещающими породами, а также процессами подземного испарения.

В данной главе приводятся результаты обобщения и анализа данных об изотопном составе ($\delta^{18}\text{O}$, δD) вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли. Выполненные исследования позволили определить возможное происхождение грязевулканических вод и оценить вклад различных процессов в формировании изотопного состава кислорода и водорода в этих водах. Для выяснения региональных особенностей изотопного состава грязевулканических вод был выполнен анализ пространственного (географического) распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD .

4.1. Закономерности распределения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах

На основании составленной базы данных об изотопном составе кислорода и водорода в грязевулканических водах для них были получены эмпирические распределения плотности вероятности значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD , а также определены наиболее типичные диапазоны для данных показателей. Результаты проведенных исследований показывают, что грязевулканические воды характеризуются довольно широкими диапазонами значений кислорода-18 и дейтерия (рис. 4.1.1, 4.1.3). Значения кислорода-18 в грязевулканических водах изменяются от $-6,8$ до $+17,7$ ‰. Эмпирическая плотность распределения $\delta^{18}\text{O}$ имеет бимодальный характер, максимумы

частоты встречаемости находятся в диапазонах (+1; +2) ‰ и (+5; +6) ‰ (рис. 4.1.1). Данное распределение является практически симметричным – коэффициент асимметрии составляет 0,40 (т.е. близок к нулю). Медианное значение $\delta^{18}\text{O}$ для всей совокупности данных составляет 3,1 ‰ и практически не отличается от среднего значения, которое равно 3,3 ‰. Незначительная асимметрия («длинный хвост» справа) у распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ обусловлена наличием в базе данных трех проб, существенно обогащенных тяжелым изотопом кислорода (более +15 ‰). Воды с таким тяжелым изотопным составом кислорода относятся к грязевым вулканам Азербайджана (Гулиев и др. 2004; Селецкий, 1991).

Эмпирическую плотность распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ можно аппроксимировать суммой двух случайных величин, каждая из которых имеет нормальное распределение с математическими ожиданиями 1,5 и 5,5 ‰ и среднеквадратическим отклонением 1,3 ‰. Более хорошая аппроксимация достигается суммой трех нормальных случайных величин, значения математического ожидания в этом случае составляют 1,5, 3,5 и 5,5 ‰, среднеквадратическое отклонение – 1,2, 5,0 и 1,2 ‰. (рис. 4.1.1).

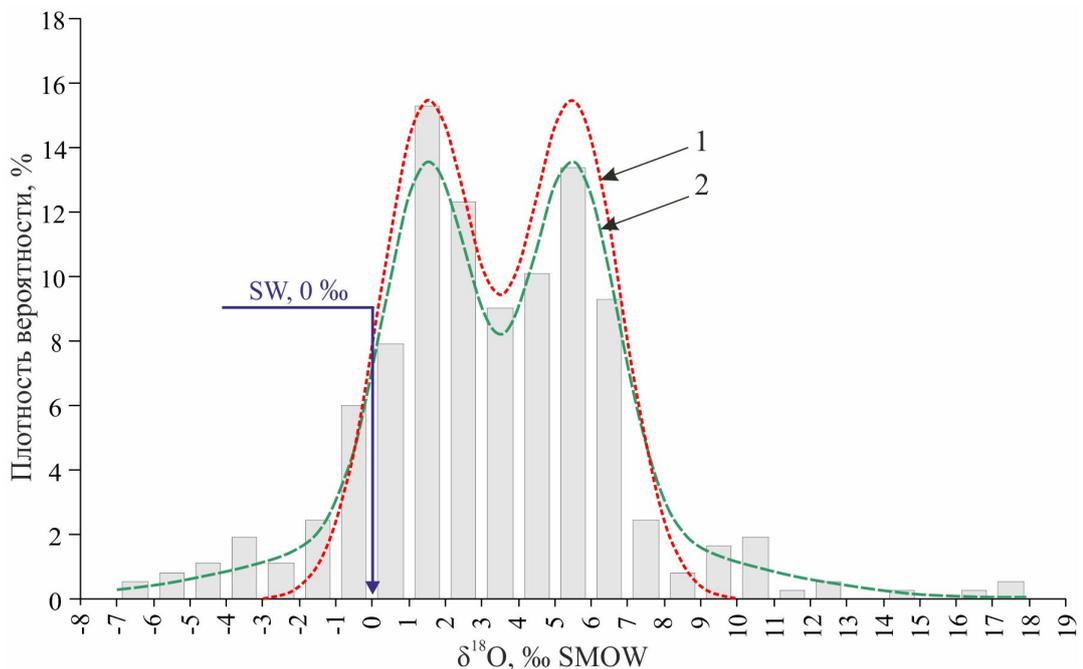


Рисунок 4.1.1. Эмпирическая плотность вероятности значений $\delta^{18}\text{O}$ для вод грязевых вулканов Земли. Пунктирными линиями показаны: 1 – аппроксимация изотопных данных суммой двух нормальных случайных величин, 2 – аппроксимация изотопных данных суммой трех нормальных случайных величин. Для сравнения показано значение $\delta^{18}\text{O}$ для морской воды (SW).

Бимодальное распределение $\delta^{18}\text{O}$ можно объяснить различиями в условиях, при которых протекают процессы формирования вод грязевых вулканов. В условиях весьма затрудненного водообмена главными факторами, контролирующими изотопный состав подземных вод, выступают температура и литологический состав водовмещающих пород (Федоров, 1989). Известно, что карбонатные и силикатные породы, характеризующиеся изотопно-тяжелым составом кислорода, способны обогащать подземные воды ^{18}O , особенно в условиях высоких температур (Clayton, 1961; Hitchon, Friedman, 1969; Savin, Epstein, 1970). Теоретические расчеты равновесных значений ^{18}O в воде, контактирующей с основными породообразующими минералами в широком диапазоне температур (до 1100 °C), показывают, что при равных температурах величина ^{18}O в воде увеличивается согласно ряду: полевой шпат → кварц → кальцит (Селецкий, 1987). В этом случае бимодальность распределения $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов может быть обусловлена разным составом вмещающих пород в грязевулканических очагах. Зависимость изотопного состава кислорода в подземных водах от литологического состава коллекторов была продемонстрирована в работе (Федоров, 1989) также и на основании натуральных данных для подземных вод и рассолов Северного Кавказа. В результате этих наблюдений было установлено, что градиент роста значений $\delta^{18}\text{O}$ с глубиной (и, соответственно, с повышением температуры) возрастает в направлении терригенный коллектор → карбонатный коллектор. Разница между значениями $\delta^{18}\text{O}$ для подземных вод из этих коллекторов на глубине 2 км составляет около 3 ‰, а на глубине 3 км – около 5 ‰.

Известно также, что при изотопном обмене с водовмещающими породами значения ^{18}O в воде возрастает с повышением температуры (Селецкий, 1987). В этой связи бимодальность распределения $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов может быть связана с двумя основными температурными интервалами, при которых происходит формирование грязевулканических вод. Используя данные о температурах формирования грязевулканических вод, рассчитанные по Mg-Li геотермометру, было установлено, что в грязевулканических водах между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и температурой существует слабая, но статистически значимая связь (коэффициент ранговой корреляции Спирмена составляет 0,30) (рис. 4.1.2). Для проб, относящихся к двум разным максимумам в распределении $\delta^{18}\text{O}$, была выполнена оценка равенства температур, вычисленных по Mg-Li геотермометру. По результатам расчетов

установлено, что температуры для проб со значениями $\delta^{18}\text{O}$ в интервале (+1; +2) ‰ является ниже, чем для проб со значениями $\delta^{18}\text{O}$ в интервале (+5; +6) ‰. Характерный диапазон значений температуры для первого кислородного максимума составляет 20–105 °С, для второго – 55–140 °С. Используя метода Ходжеса-Лемана (Холлендер, Вулф, 1983), была выполнена оценка температурного сдвига между анализируемыми выборками, которая получилась равной 27,6 °С. Доверительный интервал для обсуждаемой разности температур, построенный для доверительной вероятности 0,95, составляет (9,8; 43,7) °С (расчет проводился в приближении большой выборки). В геотермических условиях земной коры вычисленная разность температур соответствует разнице в глубинах залегания грязевулканических очагов около 1 км. Рассуждая об указанных причинах, обуславливающих бимодальное распределение значений $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах, логично предположить, что в природных условиях действуют оба фактора. Другими словами, бимодальность распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ может быть вызвана, как различием в литологических характеристиках грязевулканических очагов, так и различием температур, при которых происходит формирование грязевулканических вод.

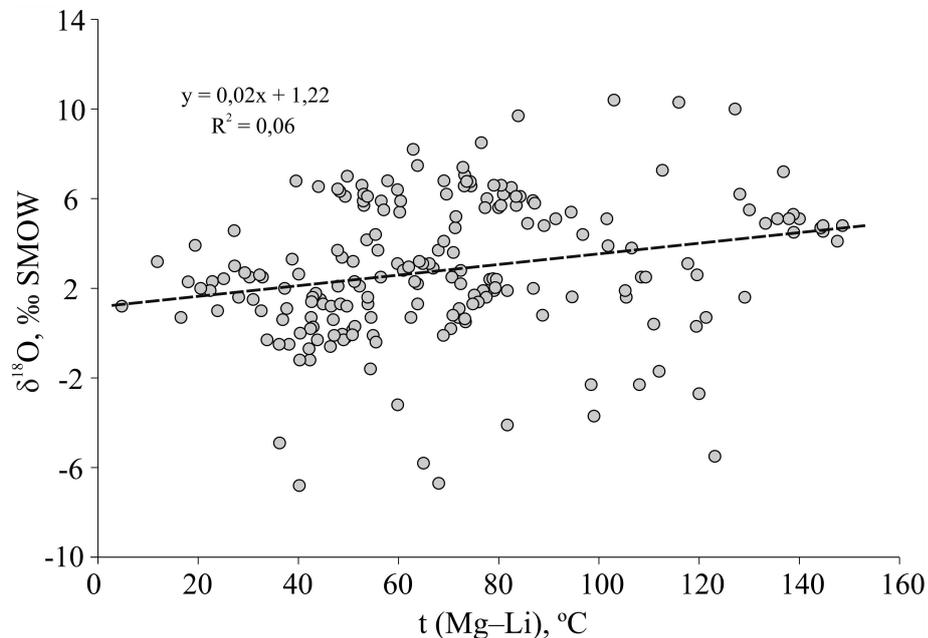


Рисунок 4.1.2. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах наземных грязевых вулканов Земли и температур формирования грязевулканических вод, рассчитанных по Mg-Li геотермометру.

Установленная бимодальность распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах не является следствием влияния одного или нескольких исследуемых регионов. В собранной базе изотопного состава вод грязевых вулканов количество проб для большинства рассматриваемых регионов составляет довольно небольшой процент от числа общемировых данных (рис. 4.1.4). Из этого следует, что вклад каждого отдельного региона в формирование бимодального характера распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ не может быть определяющим. При этом необходимо отметить также, что описанные выше факторы, которыми можно объяснить бимодальное распределение значений $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах, не могут выступать ключевыми в формировании их изотопного состава, поскольку разница в значениях $\delta^{18}\text{O}$ между двумя кислородными максимумами составляет около 4 ‰.

Значения дейтерия в грязевулканических водах варьируют от -116 до $+17$ ‰. Эмпирическая плотность распределения значений δD носит одномодальный характер, максимум частоты встречаемости находится в диапазоне $(-25; -10)$ ‰ (рис. 4.1.3). Данное распределение имеет выраженную левостороннюю асимметрию (коэффициент асимметрии равен $-1,94$). Распределение значений δD можно аппроксимировать суммой двух нормальных случайных величин с математическими ожиданиями -15 и -20 ‰ и среднеквадратическими отклонениями 6 и 16 ‰ соответственно. Обращает на себя внимание выраженный хвост слева у данного распределения, который обусловлен наличием в базе данных восьми проб, для которых значения дейтерия меньше -65 ‰. Эти данные относятся к грязевым вулканам Китая (Nakada et al., 2011).

Согласно полученным эмпирическим распределениям плотностей вероятности для $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах можно выделить наиболее типичные диапазоны: $(-1; +7)$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $(-30; -10)$ ‰ для δD . Установленные типичные значения изотопных показателей грязевулканических вод имеют важное практическое значение. Прежде всего, такие показатели необходимы для своевременного распознавания потенциально опасных участков проявлений грязевого вулканизма, когда грязевые вулканы плохо выражены в рельефе или недоступны для визуального распознавания (например, на дне морских акваторий). Кроме того, они нужны также для идентификации грязевых вулканов среди флюидных систем другого генезиса – термальных источников, грязевых котлов на магматических вулканах и т.д.

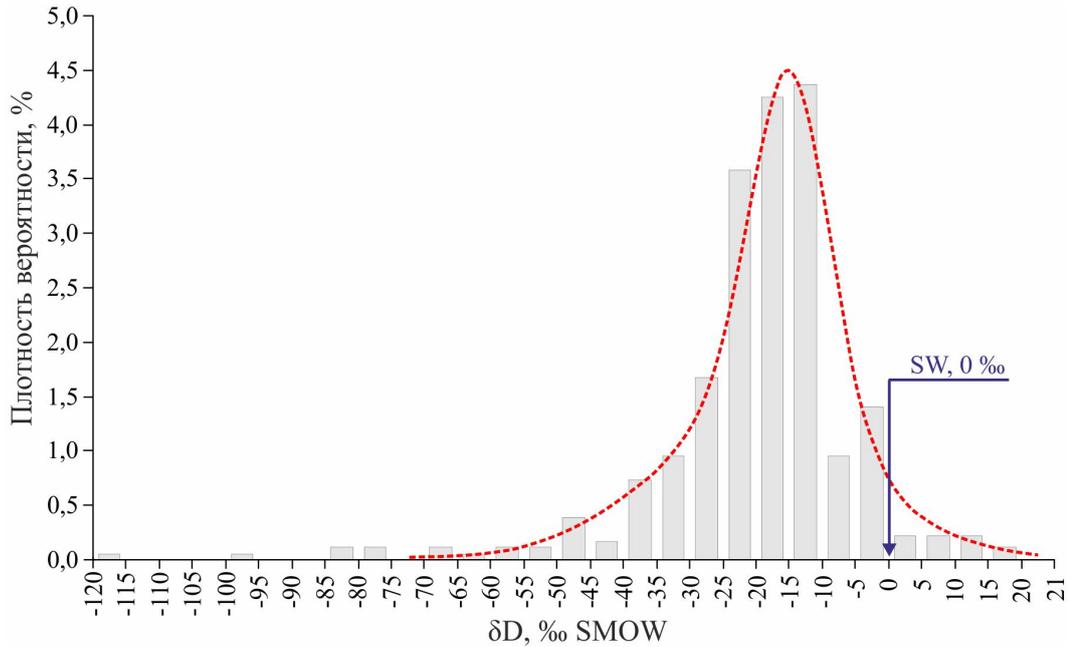


Рисунок 4.1.3. Эмпирическая плотность вероятности значений δD для вод грязевых вулканов Земли. Пунктирной линией показана аппроксимация данных суммой двух нормальных случайных величин. Для сравнения показано значение δD для морской воды (SW).

На основе систематизированных данных для вод грязевых вулканов был выполнен анализ пространственного (географического) распределения изотопных показателей ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) (рис. 4.1.4). Каких-либо явных региональных закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в грязевулканических водах не наблюдается – изотопные параметры в разных регионах схожи между собой. Исключение здесь составляют только изотопно-легкие воды грязевых вулканов Китая, данные по которым взяты из работы (Nakada et al., 2011). В работе (Nakada et al., 2011) сделан вывод о том, что воды грязевых вулканов Китая имеют метеорное происхождение, т.к. значения δD в грязевулканических водах практически идентичны значениям в локальных атмосферных осадках. При этом наблюдаемый положительный кислородный сдвиг относительно линии метеорных вод объясняется последующим смешением этих вод с реликтовыми метеорными водами, обогащенными ^{18}O в результате изотопного обмена с вмещающими породами (в частности, с кальцитом) при температурах 80–130 °C. Оценка температур была выполнена авторами указанной работы по изотопному геотермометру $\delta^{18}\text{O}_{\text{кальцит}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ (O’Neil et al., 1969). Однако при расчете температур по гидрохимическим геотермометрам (Na-K, K-Mg) получаем

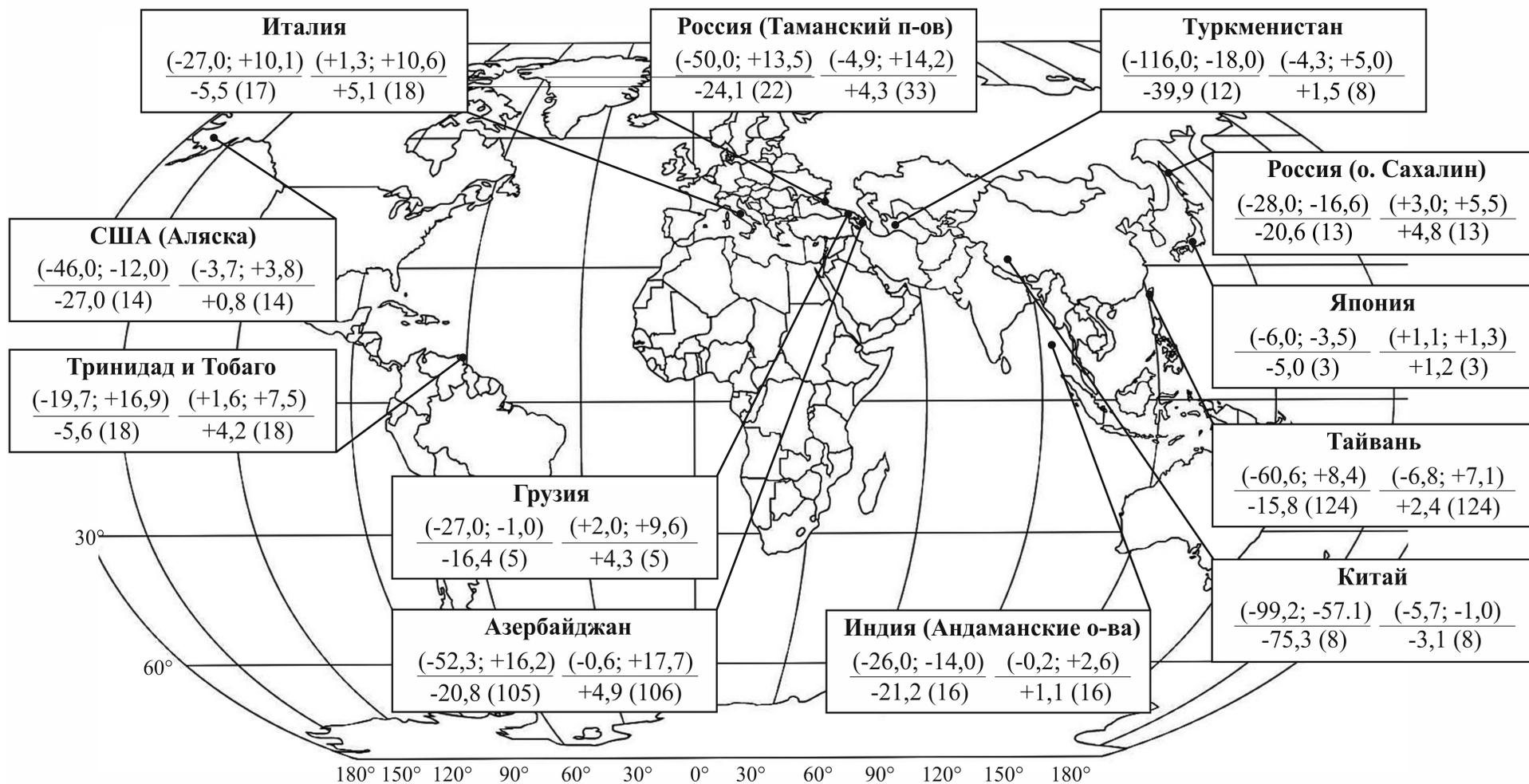


Рисунок 4.1.4. Пространственное (географическое) распределение изотопного состава (δD и $\delta^{18}O$) вод грязевых вулканов Земли. В числителе дроби последовательно указаны диапазоны колебаний значений δD и $\delta^{18}O$, в знаменателе – их средние значения и количество проанализированных проб (в скобках).

температуры заметно ниже – в основном от 40 до 100 °С. Выполнить расчет температур по Mg-Li геотермометру не представляется возможным, т.к. в работе (Nakada et al., 2011) сведения о концентрации лития в грязевулканических водах отсутствуют

4.2. Основные факторы, обуславливающие формирование изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод

Обобщение и анализ данных изотопного состава кислорода и водорода вод наземных грязевых вулканов Земли показало, что значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в них отличаются от морских и метеорных вод (рис. 4.2.1). На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD видно, что облако фигуративных точек значительно отклонено вправо от линии метеорных вод и имеет слабый линейный тренд (рис. 4.2.1). С помощью регрессионного анализа по методу наименьших квадратов были сделаны оценки параметров этой линейной зависимости. Используя уравнение из классической работы (Кендалл, Стюарт, 1973), были построены кривые, ограничивающие доверительную область линии регрессии. С заданной вероятностью (в нашем случае 0,99) можно утверждать, что истинная линия находится внутри этой области. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD составляет 0,145. Отметим, что критическое значение для уровня значимости 0,01 при нашем объеме выборки составляет 0,137. Таким образом, между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах существует статистически значимая связь.

Можно предположить, что наблюдаемое отклонение значений $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах от глобальной линии метеорных вод является следствием процессов подземного испарения-конденсации. Известно, что при рэлеевском испарении (фазовый переход воды в равновесных условиях) угловой коэффициент для линии, соответствующей изменению значений дейтерия и кислорода-18 в водном растворе составляет ~ 8 (Ферронский, Поляков, 2009). При испарении воды в неравновесных условиях вступает в действие кинетический фактор, поэтому угловой коэффициент значительно уменьшается, достигая величины 2,5 в разных гидротермах мира (Гуцало, 1993). Для грязевулканических вод на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD вычисленное значение углового коэффициента составляет $1,28 \pm 0,44$ (для доверительной вероятности 0,95). При этом видно, что предпосылки метода наименьших квадратов не выполняются

полностью. В частности, в анализируемой выборке присутствуют выбросы – сильно отличающиеся значения, которые лежат вне тренда большинства значений (рис. 4.2.1). В связи с этим для оценки углового коэффициента целесообразно использовать статистику Тейла (в обобщении Сена), методика расчета которой приведена в работе (Холлендер, Вулф, 1983). В этом случае значение углового коэффициента будет составлять 1,09. Полученная оценка менее чувствительна к выбросам, чем классическая оценка, полученная по методу наименьших квадратов. В приближении большой выборки для углового коэффициента построен также свободный от распределения доверительный интервал, основанный на критерии Тейла (Холлендер, Вулф, 1983). Для доверительной вероятности 0,95 этот интервал составил (0,62; 1,61). Таким образом, можно заключить, что для грязевулканических вод характерны аномально низкие значения углового коэффициента на диаграмме $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$.

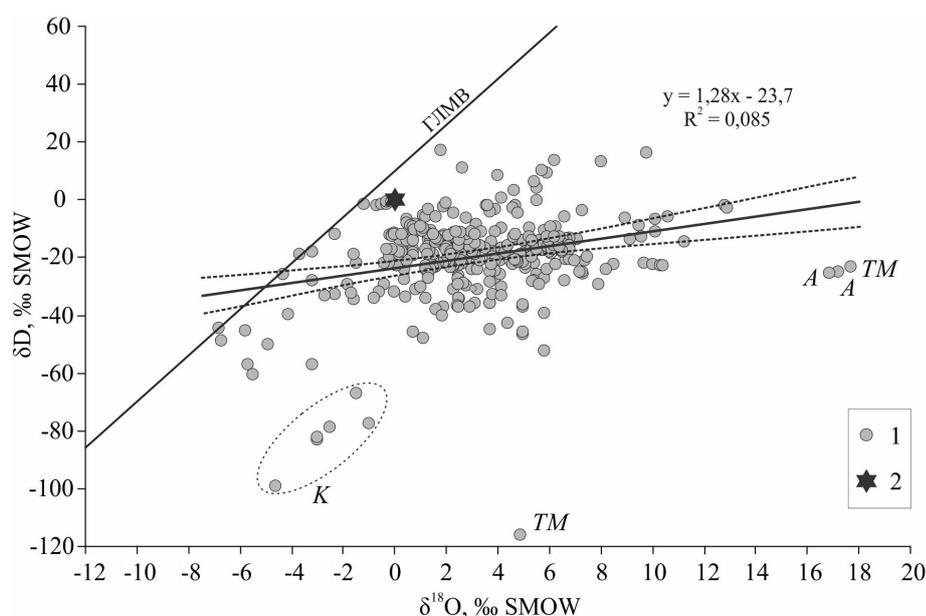


Рисунок 4.2.1. Изотопный состав кислорода и водорода в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. ГЛМВ — глобальная линия метеорных вод Крейга (Ферронский, Поляков, 2009). Сплошной линией показана линейная регрессионная зависимость, пунктирными – 99 % доверительный интервал для этой регрессии. Буквами *A*, *TM*, *K* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана, Туркменистана и Китая соответственно.

В работе (Лаврушин и др., 2005) для объяснения наблюдаемых значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в водах грязевых вулканов Таманского п-ова приводятся различные гипотезы о

процессах изотопного фракционирования. В одной из предлагаемых гипотез обсуждается модель эволюции изотопных параметров ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод при дистилляции-конденсации релеевского типа. В частности, авторами указанной работы для грязевых вулканов Таманского п-ова представлены расчеты изотопного состава вод, которые генерируются в результате дистилляции-конденсации релеевского типа при различных температурах. Аналогичные расчеты для общемировых данных показывают, что для линии с угловым коэффициентом 1,0–1,2 соответствуют испарению при температуре 205–209 °С. Однако температуры формирования грязевулканических вод, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам, имеют гораздо меньшие значения (рис. 3.3.1). Кроме того, здесь также возникает вопрос о масштабах подземного испарения. Следуя рассуждениям в работе (Бродский, 1957), можно оценить объемы испаренной воды при ее обогащении ^{18}O до заданного значения. Так, например, чтобы испарением при температуре 205 °С повысить значение $\delta^{18}\text{O}$ от -5‰ до $+5\text{‰}$ необходимо испарить 1 кг воды до остатка немногим более 10 г, т.е. упарить почти в 100 раз. Сложно представить каким образом это реализуется в грязевулканических очагах. Отметим, что для подземных вод зоны затрудненного и весьма затрудненного водообмена возможность подземного испарения в региональных масштабах ставится под сомнение, хотя, конечно, на локальных участках это считается вполне возможным (Ферронский, Поляков, 2009).

Авторы работы (Лаврушин и др., 2005) не исключают процессы испарения-конденсации, в качестве одного из возможных механизмов формирования изотопного состава грязевулканических вод Таманского п-ова и Грузии. Но при этом полагают, что изотопный состав грязевулканических вод здесь определяется в основном сочетанием двух процессов: испарения-конденсации релеевского типа в двухфазной системе «газ-вода» и комбинированным изотопным обменом воды с глинистыми минералами (по килороду-18) и метаном (по дейтерию). И тот, и другой процесс приводят к утяжелению изотопного состава кислорода и водорода в грязевулканических водах. Исходной водой в этой модели считается опресненная морская вода майкопского палеобассейна с параметрами $\delta\text{D} = -40\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = -6\text{‰}$.

Предполагая «морской» генезис грязевулканических вод, следует отметить, что соленость вод большинства исследуемых грязевых вулканов ниже, чем у морской воды (рис. 3.1.16). В работе (Холодов, 2002) высказано мнение, что аномально-высокие

пластовые давления в грязевулканических очагах формируются в результате фазовых превращений глинистых минералов в области высоких температур и давлений (при перекристаллизации смектита в иллит). Реакции перекристаллизации смектита в иллит сопровождаются выделением рыхло- и прочносвязанных маломинерализованных вод, обогащенных ^{18}O . Так, например, при дегидратации 1 м^3 глины, содержащей 25–30 % смектита, выделяется около 17–20 кг воды (Холодов, 2002). Таким образом, при разбавлении исходных седиментационных морских вод дегидратационными водами, образующимися при трансформации глинистых минералов, будет происходить не только их опреснение, но и обогащение ^{18}O . Следует отметить, что ожидаемая в этом случае отрицательная корреляция между концентрацией Cl^- и значениями $\delta^{18}\text{O}$ для общемировых данных не установлена (рис. 4.2.2). Можно полагать, что опреснение исходных седиментационных морских вод происходит также при участии метеорных вод. Именно этим процессом, в частности, можно объяснить изотопно-легкий состав кислорода для части проанализированных грязевулканических вод.

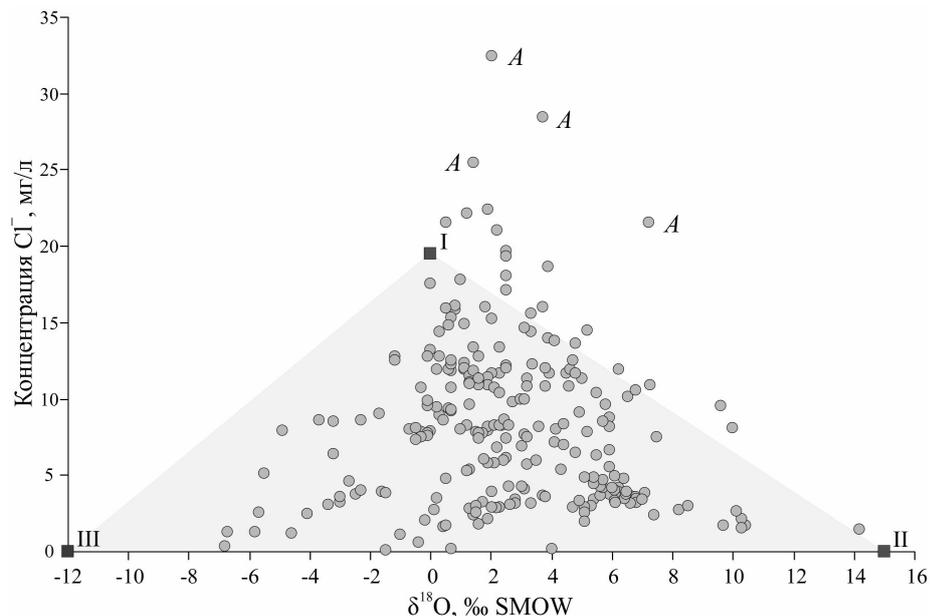


Рисунок 4.2.2. Соотношение концентрации Cl^- и значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах наземных грязевых вулканов Земли. Вершины треугольника соответствуют трем основным источникам природных вод, смешением которых предположительно образуются грязевулканические воды (см. пояснения в тексте). Вершины треугольника построены по данным (Селецкий 1978; Ферронский, Поляков, 2009). Буквами *A* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана.

Отметим, что в работе (Лаврушин и др., 2015) для вод грязевых вулканов Азербайджана между концентрацией Cl^- и значениями ^{18}O была установлена отрицательная логлинейная зависимость, которая, по мнению авторов, отражает смешение хлоридных и содовых вод. На основании совокупного анализа изотопно-химических данных сделан вывод о том, что в этой грязевулканической провинции хлоридные воды ($\text{Cl}-\text{Na}$ типа) формируются на меньших глубинах и в меньшей степени модифицированы в литогенезе, чем опресненные содовые воды ($\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ типов). Обогащение грязевулканических вод ^{18}O здесь связывают процессами изотопного обмена с вмещающими осадочными породами.

Облако фигуративных точек на рисунке $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ имеет форму близкую к треугольной. Нанесем на диаграмму точки, которые будут соответствовать трем разным источникам природных вод. Точка I соответствует морской воде и имеет параметры $\text{Cl} = 19,4$ г/л, $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ (Войткевич и др., 1990; Ферронский, Поляков, 2009). Точка II соответствует воде, выделяющейся при дегидратации глинистых минералов, и имеет параметры $\text{Cl} = \sim 0$ г/л, $\delta^{18}\text{O} = +15\text{‰}$ (Селецкий, 1978). Точка III соответствует метеорной воде и имеет параметры $\text{Cl} = \sim 0$ г/л, $\delta^{18}\text{O} = -12\text{‰}$ (Ферронский, Поляков, 2009). Изображение этих трех типов природных вод на диаграмме в качестве точек является схематичным, поскольку концентрации компонентов химического состава и содержание ^{18}O в этих водах изменяется в некоторых пределах.

На рисунке 4.2.2 видно, что большинство фигуративных находится внутри построенного треугольника. Исходя из предположения, что первоначальным источником водной фазы грязевулканического вещества является морская вода, для полученной схемы можно предложить следующую интерпретацию. Эволюция изотопного состава кислорода в направлении I–II будет отвечать смешению исходной морской воды с дегидратационными водами, образующимися при трансформации глинистых минералов. Направление I–III будет соответствовать разбавлению исходной морской воды метеорными водами. В свою очередь, при комбинации этих двух процессов можно получить фигуративную точку внутри треугольника. При этом также нельзя исключать и другие процессы изотопного фракционирования в грязевулканических водах. Вероятно, обогащение грязевулканических вод ^{18}O , которым соответствуют фигуративные точки справа от треугольника (с концентраций $\text{Cl} < 19,4$ г/л), происходит в результате изотопного обмена с вмещающими породами, при

котором наблюдается положительный «кислородный сдвиг». В свою очередь, фигуративные точки, расположенные справа над треугольником (с концентрацией $Cl > 19,4$ г/л), указывают на возможность изотопного фракционирования в процессе подземного испарения, при котором происходит выброс паровой изотопно-облегченной смеси, в результате чего в грязевулканическом очаге накапливаются изотопно-тяжелые воды.

Предполагается также, что реакции перекристаллизации смектита в иллит оказывают значительное влияние на перераспределение бора в системе «вода-порода», в результате которых происходит выделение большого количества изотопно-тяжелой дегидратационной воды, обогащенной бором (Kopf, Deyhle, 2002). В частности, именно этим процессом принято объяснять поступление бора в воды грязевых вулканов (Лаврушин и др., 2003; Sokol et al., 2019). Следовательно, между концентрацией бора и содержанием кислорода-18 в грязевулканических водах должна наблюдаться положительная корреляционная зависимость. Анализ систематизированных общемировых данных подтверждает это предположение. Между содержаниями бора и кислорода-18 в водах грязевых вулканов установлена статистически значимая связь, которая, является логлинейной (рис. 4.2.3). Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между этими показателями составляет 0,65.

Дегидратация глинистых минералов является основной гипотезой при интерпретации наблюдаемых значений $\delta^{18}O$ и δD в водах грязевых вулканов во многих регионах. На большую роль процесса иллитизации смектита в обогащении грязевулканических вод ^{18}O указывается при объяснении наблюдаемого изотопного состава вод грязевых вулканов Керченского п-ова (Sokol et al., 2019), Таманского п-ова (Лаврушин и др., 2005; Лаврушин и др., 2021), Андаманских о-в (Ray et al., 2013), Тайваня (Hamada et al., 2009), Японии (Shinya, Tanaka, 2009). В то же время нередко для интерпретации изотопно-тяжелого состава кислорода в грязевулканических водах привлекаются процессы изотопного обмена вод с вмещающими породами. Отметим, что изотопный обмен с вмещающими породами оказывает наибольшее влияние на изменение изотопного состава кислорода подземных вод, т.к. в осадочных породах его содержание достигает 40 %, при этом существенных изменений изотопного состава водорода подземных вод не происходит, т.к. его содержание в осадочных породах составляет около 0,3 % (Clayton, 1961; Savin, Epstein, 1970). По мнению авторов работы

(Буякайте и др., 2014) изотопно-тяжелый состав кислорода в водах грязевых вулканов Таманского п-ова является результатом изотопного обмена с осадочными карбонатами при температурах около 150 °С. Такой вывод был сделан на основании данных об изотопном составе стронция в грязевулканических водах, которые указывают на то, что грязевулканические воды здесь происходят преимущественно из карбонатных коллекторов.

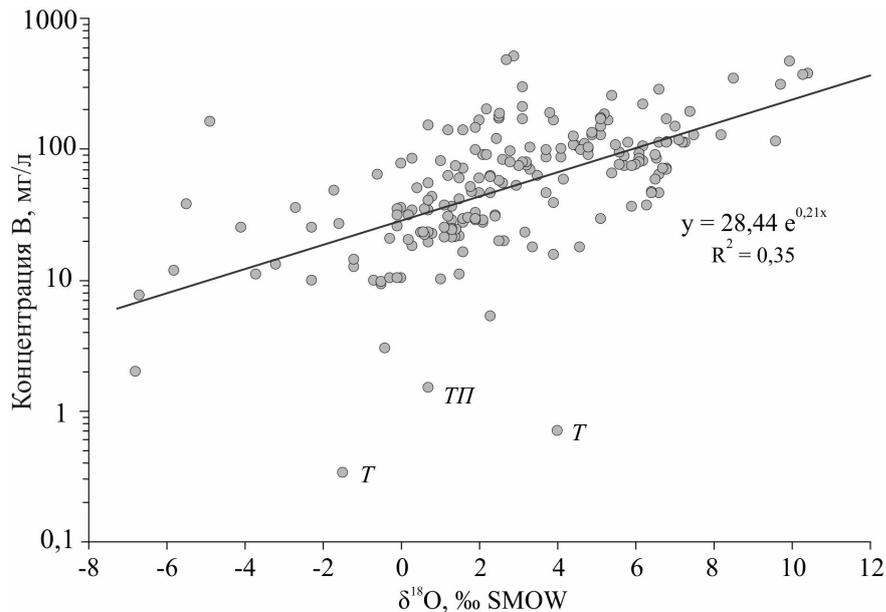


Рисунок 4.2.3. Соотношение концентраций бора и значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах наземных грязевых вулканов Земли. Буквами *T*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Тайваня и Таманского п-ова.

Известно, что метеорные и дегидратационные воды характеризуются довольно низким значениями δD (Селецкий, 1978). В частности, значения δD для глинистых минералов (иллит, смектит) находятся в диапазоне от -126 до -41 ‰ (Savin, Epstein, 1970). Поэтому значения δD для грязевулканических вод, образующихся смешением исходных морских вод с указанными типами вод, должны в основном попадать в интервал $(-100; -50)$ ‰. Однако более 60% всех проб грязевулканических вод имеют значения δD от -25 до -10 ‰ (рис. 4.1.3). В работе (Hyeong, Caruano, 2004) представлены новые данные о значениях δD для воды и глины, образцы которых собраны с глубины от 0,6 до 5,5 км из скважин нефтяных и газовых месторождений, расположенных на северо-востоке Техаса на побережье Мексиканского залива. На основании полученных результатов авторы работы (Hyeong, Caruano, 2004) предлагают

переоценить температурную зависимость фракционирования изотопов водорода между водой и смешанослойными минералами ряда иллит-сметтит. В частности, было установлено, что в зоне нормального пластового давления ($< 2,6$ км) значения δD для воды является постоянным (-15 ± 1 ‰), а значения δD для глины растут линейно от -59 до -43 ‰ с увеличением глубины. В зоне с аномально высоким пластовым давлением значения δD для глины постоянны (-36 ± 3 ‰), в то время как значения δD для воды линейно уменьшаются от -7 до -26 ‰ с увеличением глубины. Расчеты показывают, что при значении δD для глины равном около -36 ‰ и температуре, например, 100 °C значение δD для равновесной с глиной воды составит около -9 ‰. Эти значения сопоставимы со значениями, соответствующими максимуму эмпирической плотности распределения дейтерия в грязевулканических водах. Подчеркнем также, что при относительно низких температурах (100 – 200 °C) скорость изотопного обмена водорода между глинистыми минералами и водой будет гораздо выше, чем скорость изотопного обмена кислорода в этой системе при тех же условиях (O'Neil, Kharaka, 1976). Отметим также, что в работе (Tremosa et al., 2021) для вод осадочных отложений в Гвинейском заливе, имеющих морское происхождение, на глубине 2000 – 2600 м были зафиксированы значения δD от $-19,1$ до $-9,5$ ‰. Эволюцию изотопного состава исследуемых вод авторы указанной работы связывают с процессом дегидратации глинистых минералов, что подтверждается опреснением исходных седиментационных вод, а также увеличением в них значений $\delta^{18}O$ с глубиной.

Авторы работы (Лаврушин и др., 2005) предполагают, что на формирование изотопного состава водорода грязевулканических вод может оказывать влияние газовая компонента грязевулканических флюидов. Утяжеление вод грязевых вулканов Таманского п-ова и Грузии по дейтерию в работе (Лаврушин и др., 2005) объясняется изотопным обменом водяного пара с метаном. Однако, чтобы обеспечить в этом случае для грязевулканических вод значения δD около -15 ‰ при температуре, например, 100 °C, значения $\delta D-CH_4$ должны составлять около -65 ‰ (Bottinga, 1969). Такие значения $\delta D-CH_4$ для грязевых вулканов являются аномально высокими. Значения $\delta D-CH_4$ для грязевых вулканов Таманского п-ова не известны, но, например, для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана значения $\delta D-CH_4$ варьируют от -236 до -159 (Лаврушин и др., 2005), а для грязевых вулканов Италии $\delta D-CH_4$ составляет -149 ‰ (Carozzi, Picotti, 2002).

На основании совокупного анализа общемировых данных изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химического состава грязевулканических вод были выявлены основные факторы, обуславливающие их формирование. Изотопные характеристики ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и значения генетических коэффициентов (Na/Cl , Cl/Br) грязевулканических вод указывают на то, что при формировании грязевулканических очагов в них локализуются главным образом седиментационно-погребенные воды морского генезиса. Затем на этапе заложения и развития грязевулканических очагов происходит целый ряд процессов, которые изменяют исходные соотношения между компонентами ионно-солевого состава этих вод, а также значения их изотопных показателей. Результаты проведенных исследований показали, что грязевулканические воды, как правило, истощены K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и обогащены HCO_3^- , Na^+ , B по сравнению с морской водой, а изотопные показатели свидетельствуют о значительном утяжелении этих вод по кислороду-18 и обеднении дейтерием. Действия основных факторов, которые оказывают наиболее значимое влияние на формирование химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава вод грязевых вулканов схематично представлены на рисунке 4.2.4.

Одним из важнейших факторов, оказывающим существенное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод, является перекристаллизация смектита в иллит, при которой происходит выделение в поровое пространство больших объемов маломинерализованных дегидратационных вод, обогащенных бором. Как следствие, смешение исходных грязевулканических вод с водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов, прежде всего, способствует их опреснению, а также повышению в них концентраций бора. Дополнительное поступление бора в грязевулканические воды может быть обусловлено и его десорбцией из обменного комплекса глинистых минералов. Отметим, что процесс иллитизации смектита и десорбция бора протекают в схожих температурных условиях. На изменение общей минерализации грязевулканических вод также оказывают влияние процессы испарительного концентрирования (эвапоритизация) и разбавления метеорными водами, которые, вероятно, происходят уже в основном на современном этапе грязевулканической деятельности. Смешение исходных грязевулканических вод с метеорными и дегидратационными водами выступает ключевым фактором, определяющим формирование их изотопного состава. С поступлением дегидратационных вод связано обогащение грязевулканических вод кислородом-18, в то

же время наблюдаемое обеднение грязевулканических вод дейтерием обусловлено довольно низкими значениями данного показателя как в дегидратационных, так и в метеорных водах.

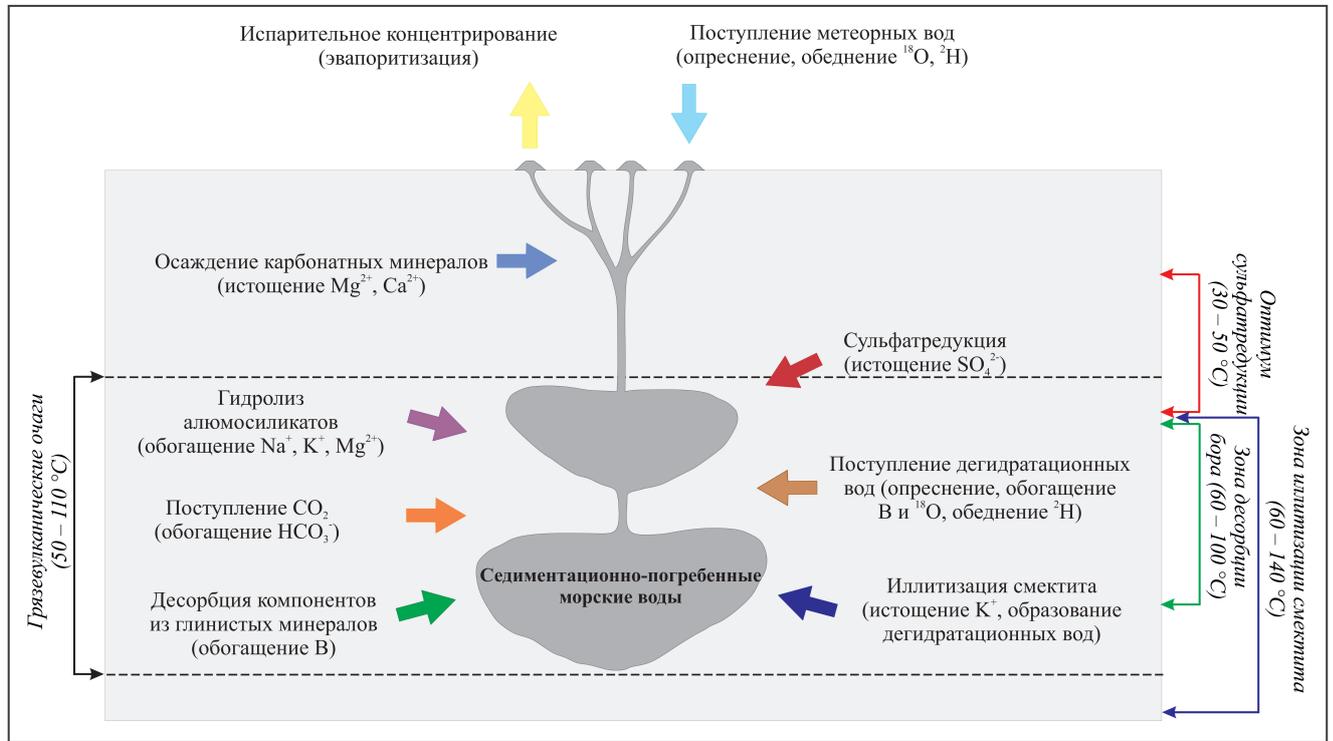


Рисунок 4.2.4. Основные факторы, обуславливающие формирование изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химического состава грязевулканических вод. Температурные условия иллитизации смектита и сульфатредукции приведены по данным (Freed, Peacor, 1989) и (Фролов, 2017) соответственно. Значения глубинных температур для вод грязевых вулканов установлены по гидрохимическим геотермометрам.

Поступление CO_2 в грязевулканические очаги выступает не менее важным фактором, вызывающим значительные изменения в химическом составе исходных грязевулканических вод. Прежде всего, растворение CO_2 является причиной увеличения концентрации HCO_3^- в грязевулканических водах. Растворяясь под высоким давлением, CO_2 переходит в форму HCO_3^- , тем самым повышая его концентрацию в грязевулканических водах, а также способствует более интенсивному гидролизу вмещающих пород (например, альбита – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), что приводит к поступлению Na^+ в водный раствор. Данный процесс сопровождается дополнительным поступлением в грязевулканические воды не только Na^+ , но и таких катионов как K^+ и Mg^{2+} . При этом на содержание в грязевулканических водах K^+ и Mg^{2+} , вероятно, оказывают влияние

несколько факторов, которые способствуют как поступлению данных компонентов в водный раствор, так и их выведению. Помимо дополнительного поступления Mg^{2+} в грязевулканические воды в результате растворения вмещающих пород под действием CO_2 , происходит удаление некоторой части Mg^{2+} из водного раствора при осаждении карбонатных минералов, также нельзя исключать поглощение Mg^{2+} глинистыми минералами в результате сорбционных процессов или доломитизации известняков. Несмотря на то, что в грязевулканические воды наряду с Na^+ и Mg^{2+} может также поступать некоторое количество K^+ , значительное влияние на его содержание оказывает переход смектита в иллит. При перекристаллизации смектита в иллит, доступный в водном растворе K^+ фиксируется в иллите, что вызывает снижение его концентрации в грязевулканических водах. Что касается содержания Ca^{2+} в водах грязевых вулканов, то в большей степени оно регулируется карбонатным равновесием. Высокие концентрации HCO_3^- и относительно высокие значения pH приводят к тому, что грязевулканические воды достигают состояния пересыщения относительно $CaCO_3$, что указывает на возможность осаждения карбонатных минералов и, соответственно, выведению Ca^{2+} с новообразующейся минеральной фазой. Наблюдаемое истощение грязевулканических вод SO_4^{2-} связано с процессами бактериального восстановления сульфатов до сероводорода, протекающими при участии анаэробных бактерий в присутствии органического вещества. На возможность протекания процессов сульфатредукции в грязевых вулканах указывают устанавливаемые в грязевулканических выбросах кристаллы аутигенного пирита. Таким образом, грязевые вулканы представляют собой сложную геохимическую систему, в которой происходит интенсивное взаимодействие вода-порода-газ, в результате которого происходит перераспределение компонентов между различными фазами грязевулканического вещества.

4.3. Выводы по главе 4

Систематизация и анализ общемировых данных об изотопном составе вод наземных грязевых вулканов позволили установить, что распределения значений $\delta^{18}O$ и δD в грязевулканических водах не имеют выраженной региональной специфики – изотопные показатели в разных регионах схожи между собой. Статистический анализ изотопных данных показал, что эмпирическая плотность распределения для δD является

асимметричной и одномодальной с максимумом в интервале $(-25; -10) \text{‰}$ SMOW. Эмпирическая плотность распределения для $\delta^{18}\text{O}$ является симметричной и бимодальной, наиболее часто встречаются значения в интервалах $(+1; +2) \text{‰}$ и $(+5; +6) \text{‰}$ SMOW. Согласно полученным эмпирическим распределениям плотностей вероятности для $\delta^{18}\text{O}$ и δD в грязевулканических водах были выделены наиболее типичные диапазоны: $(-1; +7) \text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $(-30; -10) \text{‰}$ для δD . Установленные наиболее характерные значения изотопных показателей грязевулканических вод имеют важное практическое значение. Прежде всего, такие показатели могут найти свое применение для распознавания потенциально опасных участков грязевулканической деятельности, когда вулканы плохо выражены в рельефе или не доступны для визуального распознавания на земной поверхности (например, находящиеся в состоянии покоя или расположенные на дне морских акваторий).

Проведенные исследования показали, что наблюдаемые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD грязевулканических вод определяется в основном двумя процессами – смешением исходных седиментационно-погребенных вод морского генезиса с водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов, а также с метеорными водами. Первый процесс, вероятно, происходит преимущественно на стадии формирования и развития грязевулканических очагов, второй процесс – на современном этапе грязевулканической деятельности. При этом также не исключаются и другие процессы формирования изотопного состава грязевулканических вод, такие как изотопный обмен с вмещающими породами, в результате которого происходит обогащение вод ^{18}O , а также подземное испарение, при котором происходит выброс паровой изотопно-облегченной смеси и накопление в грязевулканическом очаге изотопно-тяжелых вод.

ГЛАВА 5. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ О. САХАЛИН

На Дальнем Востоке России о. Сахалин является единственным регионом, где известны наземные грязевые вулканы. Здесь традиционно выделяют пять грязевых вулканов: Южно-Сахалинский грязевой вулкан и Лесновское грязевулканическое проявление расположены на юге острова, группа Пугачевских вулканов (Главный Пугачевский, Малый Северный Пугачевский, Малый Южный Пугачевский) и вулкан Восточный – в центральной части, Дагинское грязевулканическое проявление – на севере (Никитенко, Ершов, 2020b). Проявления грязевого вулканизма на о. Сахалин расположены в разных геолого-тектонических условиях и различаются между собой по морфологии, занимаемой площади, пароксизмальной и грифонно-сальзовой стадиям деятельности. В целом о. Сахалин является уникальным местом для изучения грязевого вулканизма: структурно-динамическая позиция острова в активной зоне перехода от континента к океану обуславливает наличие мощных осадочных толщ с нефтяными и газовыми залежами, развитие многочисленных разрывных нарушений и интенсивную современную сейсмотектоническую активность.

В данной главе представлена геохимическая характеристика вод грязевых вулканов о. Сахалин, включая сведения о химическом и изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составе этих вод, которые были получены в результате собственных исследований автора, а также из литературных источников (Никитенко, Ершов, 2020в; Никитенко, Ершов, 2020с). Выполненные исследования позволили выявить сходства и различия вод грязевых вулканов о. Сахалин и определить для них специфические геохимические особенности.

5.1. Химический состав вод грязевых вулканов о. Сахалин

В данном разделе обобщены и проанализированы результаты собственных исследований химического состава вод грязевых вулканов о. Сахалин, полученные в полевых сезонах 2015–2017 гг., в дополнение к которым привлекались также ранее опубликованные данные (Ершов, Никитенко, 2017; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп,

1978; Мельников, Ильев, 1989; Сирьк, 1968; Цитенко, 1961а; Чернышевская, 1958; Челноков и др., 2015; Шилов и др., 1961).

Представленные в литературе сведения о химическом составе вод грязевых вулканов о. Сахалин довольно немногочисленны: для Южно-Сахалинского вулкана изучено 13 проб, для Пугачевского вулкана – 6 проб, для вулкана Восточный – 1 проба, для Лесновского вулкана – 1 проба, для Дагинского грязевулканического проявления – 1 проба. Отметим, что ввиду слабой изученности вод Дагинского грязевулканического проявления, при отсутствии каких-либо гидрохимических показателей для Дагинских грязевых грифонов в настоящей работе использовались сведения для термоминеральных источников, расположенных на данном участке. Отметим, что химический состав вод Дагинских термоминеральных источников изучен гораздо в большей степени. Такое допущение было принято не только на основании близкого пространственного расположения грязевых грифонов и термоминеральных источников, но и на основании значительного сходства их химического состава, что позволяет предполагать их общий генезис.

Литературные данные, касающиеся геохимии грязевулканических вод о. Сахалин, относятся преимущественно к 60–70-м гг. прошлого века и отражают в основном их макрокомпонентный состав, тогда как микрокомпонентный и изотопный ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состав для вод некоторых вулканов вообще не определялся. Кроме того, результаты химико-аналитических определений этого периода характеризуются широким разбросом значений, как для общей минерализации, так и для многих компонентов, что вызывает вопрос о представительности этих проб. Помимо этого, для некоторых проб грязевулканических вод были обнаружены достаточно большие погрешности химического анализа (или, возможно, это опечатки в публикации), поскольку при наличии в результатах анализа всех главных анионов и катионов эти пробы не отвечают основополагающему принципу электронейтральности водного раствора. С целью представления корректной гидрогеохимической характеристики грязевых вулканов о. Сахалин указанные особенности опубликованных сведений были учтены при проведении данного сравнительно анализа. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в работе (Никитенко, Ершов, 2020b). Очевидно, что имеющиеся в литературе сведения о геохимии грязевулканических вод о. Сахалин требовали уточнения и проведения дополнительных исследований. В связи с этим автором для актуализации ранее

опубликованных данных, а также для получения новых сведений, были проведены гидрогеохимические исследования грязевых вулканов о. Сахалин с использованием современных методов химического анализа. Основная часть этих работ была выполнена на Южно-Сахалинском вулкане, а также в пределах группы Пугачевских вулканов и на вулкане Восточный.

Проведенные исследования показали, что воды грязевых вулканов о. Сахалин гетерогенны по химическому составу (рис. 5.1.1). Наиболее существенно это проявляется в различиях общей минерализации грязевулканических вод. Согласно результатам собственных опробований, наиболее высокая минерализация характерна для вод Южно-Сахалинского вулкана, средний показатель которой равен 22,5 г/л. Тогда как для вод Пугачевских вулканов показатель минерализации в среднем составляет 11,2 г/л, а для вулкана Восточный – 11,1 г/л. Сопоставление собственных данных с литературными сведениями показывает, что величина минерализации вод Восточного и Южно-Сахалинского грязевых вулканов хорошо согласуется с результатами исследований прошлых лет. В то же время показатель минерализации для вод Пугачевских грязевых вулканов по литературным данным 60–70-х гг. составляет в среднем 6,2 г/л, что практически в два раза ниже значений, полученных по результатам наших исследований. Вероятно, такой низкий показатель общей минерализации обусловлен разбавлением грязевулканических вод пресными атмосферными осадками, поскольку содержание растворенных солей в пробах Пугачевских вулканов в тот период варьирует в широком диапазоне значений – от 2,6 до 12,5 г/л (Сырык, 1968; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978). При этом в работе (Сырык, 1968) приводятся также данные по трем образцам вод Пугачевского вулкана с минерализацией менее 1 г/л, не использовались в настоящей работе, т.к. анализ общемировых данных химического состава вод грязевых вулканов из разных регионов Земли показал, что такая низкая соленость грязевулканических является редким исключением.

Среди грязевых вулканов о. Сахалин наиболее низкие значения минерализации характерны для вод Дагинского и Лесновского вулканов. Показатель общей минерализации вод Дагинского вулкана составляет 3,3 г/л, а для Лесновского – около 0,1 г/л. Гидрогеохимическая характеристика Дагинского и Лесновского вулканов представлена только по литературным данным, поэтому оценить вариации минерализации этих вод во времени не представляется возможным.

Кислотно-щелочные свойства вод грязевых вулканов о. Сахалин изменяются в относительно небольших пределах: значения рН для вод Южно-Сахалинского вулкана варьируют в диапазоне от 7,0 до 9,2, для Пугачевского вулкана – от 7,9 до 8,7, для вулкана Восточный – от 7,8 до 8,2 (рис. 5.1.1).

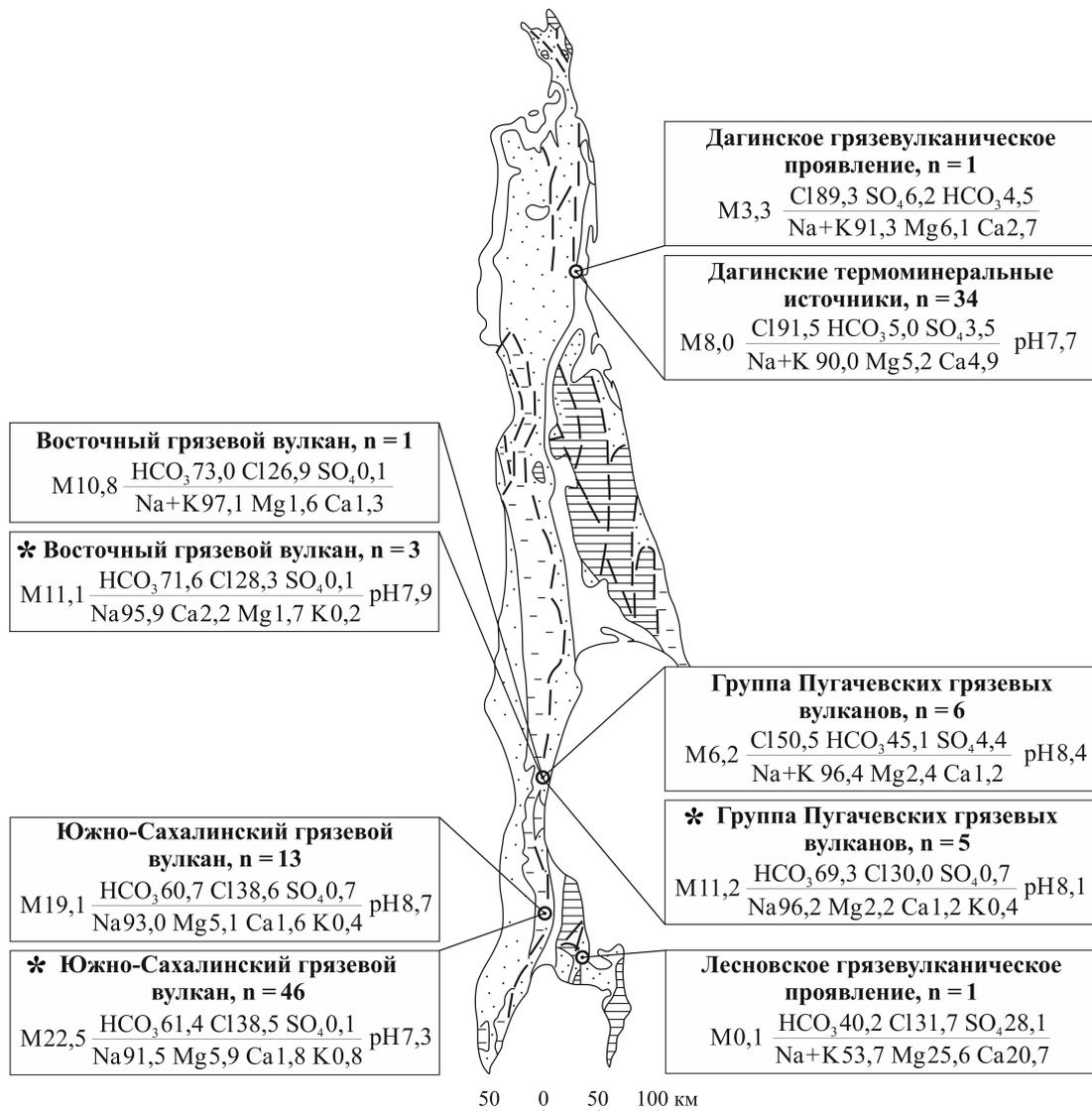


Рисунок 5.1.1. Пространственное распределение химического состава вод грязевых вулканов проявлений о. Сахалин с указанием геологических условий (условные обозначения на рисунке 2.1.2). Для показателей химического состава показаны средние значения; n – количество проб; звездочкой обозначены данные, полученные по результатам собственных исследований автора.

Гидрогеохимическая гетерогенность грязевых вулканов о. Сахалин проявляется и в различиях ионно-солевого состава грязевулканических вод. По соотношению

основных ионов воды грязевых вулканов о. Сахалин принадлежат к разным гидрохимическим типам (рис. 5.1.1). Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов относятся к $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типу. Тогда как воды Дагинского грязевулканического проявления имеют четко выраженный Cl-Na состав, а воды Лесновского грязевого вулкана относятся к $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na-Mg}$ типу. В целом воды Лесновского вулкана характеризуются довольно нетипичным для грязевых вулканов химическим составом. Обобщение данных о химическом составе вод грязевых вулканов Земли показало, что грязевулканические воды относятся преимущественно к Cl-Na , $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ типам, несколько реже – к $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типу (Никитенко, 2018a; Никитенко, Ершов, 2021b). Тогда как на другие типы вод приходится небольшое количество проанализированных проб грязевулканических вод – около 5–6 %.

Анализ собранных гидрогеохимических данных показал, что для вод грязевых вулканов о. Сахалин установлена высокая корреляционная зависимость между концентрациями Na^+ и Cl^- (коэффициент ранговой корреляции Пирсона равен 0,76) (рис. 5.1.2). Положительная корреляционная связь между Na^+ и Cl^- характерна также для вод большинства наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли (рис. 3.2.1). Линейная корреляция между концентрациями Na^+ и Cl^- является одним из признаков, указывающим на то, что основным источником водной фазы грязевулканических флюидов являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, которые в дальнейшем испытывают разбавление пресными водами, т.к. в большинстве случаев минерализация грязевулканических вод ниже, чем у морской воды. В то же время при анализе общемировых данных химического состава грязевулканических вод было установлено, что для отдельных регионов (грязевулканических провинций) на диаграмме $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ наблюдаются различия наклона линейных трендов. Например, для грязевых вулканов Азербайджана этот тренд практически соответствует линии разбавления-концентрирования морской воды. Тогда как для большинства грязевых вулканов о. Сахалин, в частности, для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов, фигуративные точки на диаграмме $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ располагаются выше линии разбавления морской водой, что указывает на то, что эти воды существенно обогащены Na^+ (рис. 5.1.2). Соответственно отношение Na/Cl для перечисленных грязевых вулканов о. Сахалин значительно превышает этот показатель для морской воды (который равен 0,53). Отношение Na/Cl для вод Южно-Сахалинского вулкана составляет в среднем 1,5,

для Пугачевского вулкана – 1,7, для вулкана Восточный – 2,2. В водах Дагинского грязевулканического участка отношение Na/Cl составляет около 0,7, что является достаточно близким к этому соотношению в морской воде. Для Лесновского вулкана отношение Na/Cl составляет 1,1, но поскольку воды этого вулкана по степени минерализации являются ультрапресными, участие морских вод здесь можно исключить.

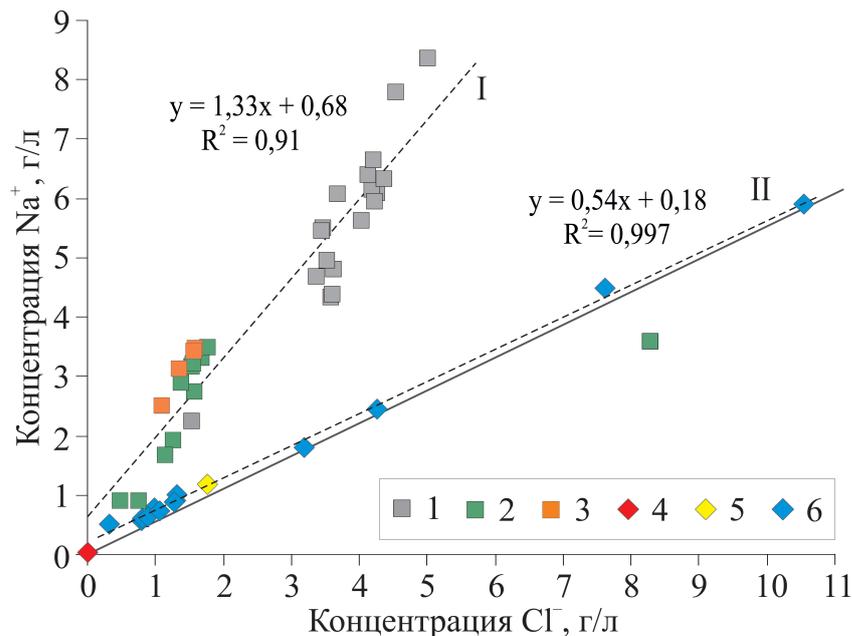


Рисунок 5.1.2. Соотношение концентраций Cl^- и Na^+ в водах грязевых вулканов о. Сахалин (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный, 4 – Лесновский, 5 – Дагинский) и Дагинских термоминеральных источников (6). Сплошной линией показан гипотетический тренд разбавления морской воды. Пунктирными линиями показаны линейные регрессионные зависимости, построенные по методу наименьших квадратов (I – для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов, II – для термальных и грязевулканических вод Дагинского участка). Одна проба из Пугачевского грязевого вулкана исключена из расчетов при построении тренда (см. пояснения в тексте).

Отношение Na/Cl в водах грязевых вулканов о. Сахалин имеет высокую положительную корреляцию с $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ (коэффициент корреляции Пирсона равен 0,96) (рис. 5.3.3). Экстраполяция данной зависимости показывает, что для вод с наиболее низким содержанием HCO_3^- отношение Na/Cl является близким к значению этого показателя для морской воды. Данная закономерность наглядно подтверждает

предположение о том, что именно воды морского генезиса являются основным источником водной фазы грязевулканических флюидов. При этом одновременное повышение концентраций Na^+ и HCO_3^- в грязевулканических водах свидетельствует о совместном накоплении данных компонентов в водном растворе в результате поступления CO_2 в грязевулканические очаги, усиливающим интенсивность процессов гидролиза водовмещающих пород.

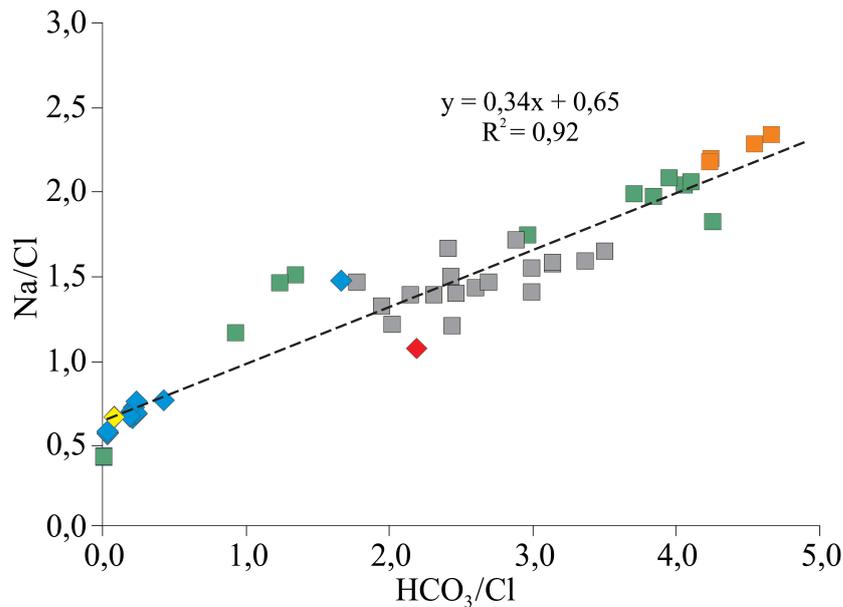


Рисунок 5.1.3. Зависимость отношений HCO_3^-/Cl и Na/Cl в водах грязевых вулканов о. Сахалин (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный, 4 – Лесновский, 5 – Дагинский) и Дагинских термоминеральных источников (6). Пунктирной линией показана линейная регрессионная зависимость, построенная по методу наименьших квадратов. Условные обозначения на рисунке 5.1.2.

Воды грязевых вулканов о. Сахалин отличаются по содержанию Mg^{2+} , средние концентрации которого в разных вулканах варьируют от 3 до 202 мг/л. Учитывая значительный разброс минерализации грязевулканических вод в регионе, сопоставление концентрации Mg^{2+} в водах разных грязевых вулканов проводилось относительно содержания Cl^- . Наиболее обогащены Mg^{2+} воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана – средний показатель отношения Mg/Cl для них составляет 0,05. Тогда как воды Пугачевского, Восточного и Дагинского грязевых вулканов имеют сопоставимые концентрации Mg^{2+} – среднее значение отношения Mg/Cl для них равно около 0,02. Установленные значения Mg/Cl для вод грязевых вулканов о. Сахалин свидетельствуют

об истощении Mg^{2+} относительно морской воды, для которой данное соотношение составляет 0,07 (Войткевич и др., 1990). При этом между отношением Mg/Cl и концентрации HCO_3^- в водах Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов была установлена высокая положительная корреляционная связь (коэффициент корреляции Пирсона составляет 0,75), что указывает на возможность поступления Mg^{2+} в грязевулканические воды в результате растворения вмещающих пород под действием CO_2 . Отметим, что аналогичная тенденция была установлена при проведении совокупного анализа общемировых данных для большинства грязевых вулканов Земли. Стоит заметить, что концентрации Mg^{2+} в водах грязевых вулканов о. Сахалин относительно общемировых данных являются довольно высокими. Например, при сравнительном анализе химического состава вод грязевых вулканов о. Сахалин и Азербайджана было установлено, что при сопоставимом содержании Cl^- воды сахалинских вулканов более обогащены Mg^{2+} (Никитенко и др., 2018). Таким образом, повышенные концентрации Mg^{2+} в водах грязевых вулканов о. Сахалин свидетельствуют о более высокой степени их постседиментационных изменений, что также может являться причиной установленных отличий между разными грязевыми вулканами в данном регионе.

Концентрации Ca^{2+} в водах грязевых вулканов о. Сахалин также довольно сильно различаются, причем эти различия проявляются не только для разных вулканов, но и даже в пределах одного вулкана. В этой связи четкой дифференциации грязевулканических вод по данному показателю в регионе не прослеживается. Термодинамические расчеты показывают, что для вод грязевых вулканов о. Сахалин характерно сильное пересыщение относительно $CaCO_3$. Значение индекса насыщения SI (Saturation Index) для вод Южно-Сахалинского вулкана находятся в диапазоне от 1,1 до 1,8, для вод Пугачевского вулкана – от 1,4 до 1,6, для вод вулкана Восточный – от 1,5 до 1,7. Сильное пересыщение грязевулканических вод $CaCO_3$ указывает на возможность его осаждения из водного раствора и, как следствие приводит, к выведению Ca^{2+} из водного раствора с новообразующейся минеральной фазой.

Возможность осаждения карбоната кальция в грязевулканических водах была доказана экспериментальными исследованиями на примере Южно-Сахалинского вулкана (Никитенко, 2019b). В ходе этих экспериментов пробы воды из разных грифонов вулкана помещались в пластиковые контейнеры и хранились при комнатной температуре в темном месте. Через определенные интервалы времени (от 1 до 3 суток)

для этих проб проводились измерения рН и определение концентраций основных компонентов ионно-солевого состава. В течение эксперимента в грязевулканических водах происходило непрерывное уменьшение содержания Ca^{2+} , которое через одну-две недели снизилось более чем на порядок, также происходило увеличение рН, увеличение концентрации CO_3^{2-} и снижение HCO_3^- . Вероятно, наблюдаемые изменения в химическом составе грязевулканических вод в течение эксперимента обусловлены высвобождением растворенного в грязевулканических водах CO_2 . Для подтверждения данного предположения дополнительно были проведены аналогичные эксперименты, в которых образцы вод подвергались искусственной дегазации. Результаты этих экспериментов полностью подтвердили полученные в предыдущем опыте закономерности, в том числе снижение концентрации Ca^{2+} в анализируемых водах. Отметим также, что в течение нескольких суток после отбора проб в контейнерах наблюдалось медленное выделение пузырьков газа, т.е. происходил процесс естественной дегазации исследуемых растворов, а в конце эксперимента на стенках и дне контейнеров образовался белый осадок. Элементный анализ образованного осадка показал, что он на 97 % состоит из CaCO_3 . Таким образом, можно заключить, что процесс осаждения CaCO_3 способствует выведению Ca^{2+} из грязевулканических вод с новообразующейся минеральной фазой. Интенсивность протекания процесса осаждения карбоната кальция в грязевулканических водах определяется параметрами карбонатной системы – уровнем рН, концентрациями HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Воды грязевых вулканов о. Сахалин заметно различаются по содержанию таких микрокомпонентов как литий и бор (рис. 5.1.4). На диаграмме Cl–B–Li видно, что сахалинские грязевые вулканы отчетливо дифференцируются между собой. При этом поля концентраций Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов на этой диаграмме расположены относительно близко друг к другу, тогда как поле, соответствующее Дагинским термоминеральным источникам, от них обособлено и находится значительно ближе к морской воде. По результатам наших опробований концентрация лития в водах сахалинских вулканов изменяется в диапазоне от 0,2 до 7,3 мг/л, а содержание бора – от 210 до 360 мг/л. Максимальное содержание лития установлено в водах Южно-Сахалинского вулкана, в то время как наибольшее содержание бора наблюдается в водах вулкана Восточный. По данным (Жарков, 2018) концентрация лития в водах Дагинских термоминеральных источников варьируют от 90

до 690 мкг/л, а содержание бора – от 0,9 до 27,5 мг/л. Поступление бора в грязевулканические воды принято объяснять процессами десорбции из глинистых минералов при трансформации смектита в иллит, в результате которых в поровое пространство выделяются дегидратационные воды обогащенные бором (Лаврушин и др., 2015; Hensen et al., 2004; Sokol et al., 2019). В этой связи наблюдаемые различия по содержанию бора в водах грязевых вулканов о. Сахалин также могут свидетельствовать о разной степени их постседиментационных преобразований.

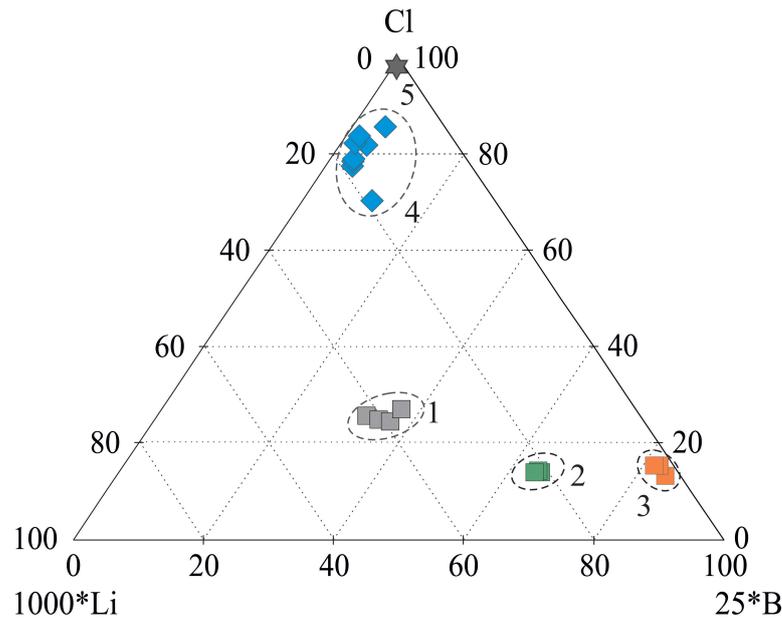


Рисунок 5.1.4. Соотношение концентраций Cl, Li и B (в мг/л) в водах грязевых вулканов о. Сахалин (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный), 4 – Дагинских термоминеральных источников (Жарков, 2018). Для сравнения приведены концентрации соответствующих компонентов в морской воде (5) по (Войткевич и др., 1990).

Повышенные концентрации бора являются специфической особенностью не только вод грязевых вулканов о. Сахалин, но и большинства грязевых вулканов Земли (Никитенко, Ершов, 2021b). Например, в водах грязевых вулканов Азербайджана максимальные концентрации бора достигают 512 мг/л (Mazzini et al., 2009), а в водах грязевых вулканов Керченского п-ова еще более высоких значений – 1636 мг/л (Sokol et al., 2019). Тем не менее для большинства грязевых вулканов Земли, концентрация бора находится преимущественно в диапазоне от 50 до 200 мг/л. В целом воды грязевых вулканов о. Сахалин (Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного) имеют сопоставимые концентрации бора с водами грязевых вулканов из других регионов

Земли. Однако, стоит заметить, что воды грязевых вулканов о. Сахалин, наряду с Керченским и Таманским п-овами, характеризуются наиболее высокими концентрациями бора среди других грязевулканических провинций. Отметим также, относительно общемировых данных воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана наиболее обогащены литием.

Грязевые вулканы о. Сахалин несколько отличаются и по температурам формирования грязевулканических вод, которые были рассчитаны с помощью гидрохимических геотермометров (табл. 5.1.1). Глубинные температуры для вулкана Восточный составляют по данным разных геотермометров от 51 до 55 °С. Аналогичные оценки для Южно-Сахалинского и Пугачевского вулканов заметно выше и находятся в диапазонах 81–151 и 69–136 °С соответственно. Глубинные температуры для вод Дагинских термоминеральных источников, рассчитанные по разным геотермометрам, составляют от 65 до 100 °С. Исходя из значений температур формирования грязевулканических вод, полученных по Mg-Li геотермометру, и величин геотермических градиентов на исследуемых территориях (Веселов, и др. 1997; Штейн, 1962) были сделаны оценки глубины залегания грязевулканических очагов. Установлено, что средняя глубина залегания резервуаров, из которых осуществляется водное питание, для Южно-Сахалинского вулкана составляет около 2,6 км, для Пугачевского вулкана – 2,5 км, для вулкана Восточный – 1,3 км, для Дагинского грязевулканического проявления – 2,0 км.

Таблица 5.1.1. Оценки температур формирования вод сахалинских грязевых вулканов и Дагинских термальных источников по гидрохимическим геотермометрам.

Геотермометр	Температура, °С			
	Южно-Сахалинский вулкан	Пугачевский вулкан	Восточный вулкан	Дагинские термальные источники
Mg-Li	105	102	51	65
Na-K	113	82	55	100
K-Mg	81	69	55	70
Na-Li	151	136	53	91

Примечание. По каждому геотермометру представлены средние значения расчетных температур.

Наблюдаемая пространственная гидрогеохимическая гетерогенность грязевых вулканов о. Сахалин, прежде всего, может быть обусловлена разным составом исходных грязевулканических вод. Стоит отметить, что такое предположение является наиболее распространенным вариантом интерпретации устанавливаемых различий в химическом составе продуктов деятельности грязевых вулканов, причем не только на территории одного региона, но и в пределах поля одного вулкана. Для грязевых вулканов о. Сахалин такое объяснение может быть вполне допустимо в связи с их приуроченностью к разным водоносным комплексам, которые отличаются геохимической спецификой вод, вещественным составом вмещающих пород, а также интенсивностью водообмена.

Химический состав вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов свидетельствует о поступлении этих вод из глубокозалегающих горизонтов, изолированных от зоны свободного водообмена. Тогда как воды Лесновского грязевого вулкана, напротив, по уровню минерализации являются ультрапресными и по своим гидрохимическим характеристикам соответствуют водам зоны выветривания. Формирование химического состава вод Лесновского грязевого вулкана, вероятно, происходит в результате процессов выветривания – разрушения горных пород при инфильтрации атмосферных осадков. В процессе выветривания водовмещающих пород (силикатов и алюмосиликатов) происходит поступление в водный раствор основных макрокомпонентов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , что объясняет смешанный катионный состав этих вод (Драйвер, 1985). Процессы выветривания усиливаются в присутствии в водах CO_2 (атмосферного и/или микробиального происхождения), при растворении которого в водах образуется угольная кислота, а ее диссоциация, в свою очередь, приводит к увеличению в водах концентрации HCO_3^- . По данным (Мельников, Ильев, 1989) воды Лесновского грязевого вулкана характеризуются повышенным содержанием SiO_2 (около 70 мг/л), что является довольно высоким показателем для подземных вод выщелачивания, учитывая, что воды данного грязевулканического проявления являются ультрапресными. В целом показатели химического состава подземных вод, разгружающихся в пределах Лесновского вулкана, ставят под сомнение принадлежность данного объекта к грязевым вулканам.

Что касается формирования химического состава вод Дагинского грязевулканического проявления, то приуроченность к прибрежной части Ныйского

залива Охотского моря обуславливает значительное влияние морских вод на его гидрогеологический режим. В работах (Цитенко, 1961a, 1961b) говорится, что формирование грязевулканических и термоминеральных вод на Дагинском участке происходит в результате смешения менее минерализованных подземных вод, характеризующихся повышенным содержанием гидрокарбонат-иона, с морскими водами залива на поверхности, что объясняет наблюдаемые вариации минерализации и соотношений компонентов химического состава в этих водах. Предполагается, что «грязевые вулканчики и горячие ключи имеют одну генетическую природу» (Цитенко, 1961a, с. 174). Действительно, воды грязевых грифонов и термоминеральных источников на Дагинском участке имеют большое сходство в химическом составе. По соотношению основных компонентов ионно-солевого состава грязевулканические и термоминеральные воды относятся к Cl-Na типу. При этом термоминеральные воды здесь очень разнородны по уровню минерализации, которая варьирует в диапазоне от 1,4 до 23,7 г/л (Жарков, 2018; Цитенко, 1961a). Наиболее высокая минерализация здесь характерна для источников Северного участка, который расположен непосредственно в приливно-отливной зоне. По данным (Жарков, 2018) минерализация термоминеральных вод на Северном участке, в пределах которого находятся грязевые грифоны, варьирует от 2,0 до 8,5 г/л, что в целом соответствует минерализации вод из опробованного грифона, которая составляет 3,3 г/л. По данным (Цитенко, 1961a) показатель минерализации термоминеральных вод на Северном участке может достигать более высоких значений (до 23,7 г/л), что, обусловлено большей примесью морских вод.

Наблюдаемая гетерогенность химического состава грязевулканических вод о. Сахалин во многом может быть обусловлена также различной газогеохимической специализацией районов острова, в которых располагаются грязевые вулканы. Согласно работе (Шакиров и др., 2012) на о. Сахалин выделяются две основные газогеохимические зоны первого порядка: метановая и метаново-углекислая, формирование которых связывают с отличиями в тектоническом строении и размещением разных типов углеводородных месторождений. В северо-восточной и восточной частях острова газопроявления представлены преимущественно метаном (углекислый газ в них содержится в очень низких концентрациях). Этой зоне соответствует Дагинский грязевулканический участок, в пределах которого основным компонентом свободно выделяющихся газов является CH_4 . В западной и юго-западной

частях острова в газопроявлениях существенно увеличивается доля углекислого газа, где он может выступать доминирующим компонентом. Состав свободных газов грязевых вулканов в этой области характеризуется высокой долей CO_2 . Наиболее высокие концентрации CO_2 наблюдаются на Южно-Сахалинском грязевом вулкане – до 95 об. %, а на вулканах Пугачевский и Восточный содержание CO_2 может достигать 40 об. %. На о. Сахалин наблюдается пространственная закономерность распределения гидрохимических типов грязевулканических вод в соответствии с выделенными газохимическими зонами. В частности, для грязевых вулканов, в газовых выбросах которых установлено высокое содержание CO_2 , т.е. соответствующих метаново-углекислой газохимической зоне, характерны воды $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ типа, а метановой газохимической зоне – Cl--Na типа.

Состав растворенных газов оказывает существенное влияние на геохимический облик подземных вод (Шварцев, 1996). Прежде всего, газонасыщенность подземных вод определяет направленность процессов взаимодействия в системе «вода-порода-газ», которые приводят к литолого-гидрогеохимическим изменениям компонентов этой системы. Большое влияние на процессы взаимодействия в системе «вода-порода-газ» оказывают концентрации растворенного в водах CO_2 , который активно вступает в реакцию с водовмещающими породами, вызывая растворение, осаждение и преобразование минералов (Kharaka, Nanor, 2014). Насыщенность подземных вод CO_2 является важным фактором, определяющим интенсивность процессов гидролиза водовмещающих пород, который сопровождается поступлением в раствор ряда подвижных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) из исходных минералов, а также обогащением этих вод HCO_3^- (Шварцев, 1996; Derakhshan-Nejad et al., 2019; Gaus, 2010; Gupta, Yadav, 2020; Kharaka et al., 2010; Rillard et al., 2019). На этом основании можно полагать, что значительное влияние на формирование химического состава вод грязевых вулканов о. Сахалин оказывает поступление CO_2 в грязевулканические очаги.

5.2. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) вод грязевых вулканов о. Сахалин

Изотопный состав вод грязевых вулканов о. Сахалин до недавнего времени был практически не изучен – в литературных источниках определения $\delta^{18}\text{O}$ и δD имелись только для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (Ершов, Никитенко, 2017). В

полевых сезонах 2015–2017 гг. автором совместно с коллегами были получены первые определения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для вод Пугачевского и Восточного грязевых вулканов, а также обновлены изотопные данные для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. При этом изотопный состав вод Лесновского и Дагинского грязевых вулканов все еще остается не изученным. Исходя из предположения об общем генезисе термоминеральных и грязевулканических вод на Дагинском участке, что подтверждают данные об их химическом составе, можно считать, что значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для них также будут схожи. В связи с этим в рамках данного исследования для грязевулканических вод на Дагинском участке использовались сведения об изотопном составе кислорода и водорода Дагинских термоминеральных источников, опубликованные в работе (Жарков, 2008).

Воды грязевых вулканов о. Сахалин характеризуются широким диапазоном значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD – от $-15,3$ до $+7,2$ и от $-106,8$ до $-15,7$ ‰ SMOW соответственно (рис. 5.2.1). При этом изотопные показатели вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов отличаются незначительно, образуя практически единое поле на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD . В то время как воды Дагинского участка на данной диаграмме располагаются обособлено от остальных грязевых вулканов. Изотопный состав вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов существенно отличается от метеорных и морских вод (рис. 5.2.1). Значений $\delta^{18}\text{O}$ для этих вулканов находятся преимущественно в диапазоне от $+1,0$ до $+7,2$ ‰ SMOW, а значения δD колеблются в интервале от $-36,0$ до $-15,0$ ‰ SMOW. В свою очередь, воды Дагинского участка локализируются непосредственно на линии метеорных вод без проявления выраженного изотопного сдвига. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для этих вод располагаются в интервалах от $-15,3$ до $-14,1$ и от $-106,8$ до $-101,7$ ‰ SMOW соответственно.

Отметим, что характерные значения изотопных показателей для вод большинства грязевых вулканов Земли находятся в интервалах от -1 до $+7$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и -30 до -10 ‰ для δD (Никитенко, Ершов, 2017; Никитенко, Ершов, 2015; Ершов, Никитенко, 2015). Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов проявляют большое сходство по указанным изотопным показателям с водами грязевых вулканов из других регионов Земли. Наблюдаемые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов свидетельствуют о том, что

первоначальным источником для них являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса. Литологический состав пород быковской свиты, которая является материнской для этих грязевых вулканов, также указывает на морские условия накопления осадочного материала (Сырык, 1968). Дальнейшее преобразование вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов, вероятно, происходит в результате их смешения с пресными водами – метеорными и дегидратационными, что подтверждается значениями общей минерализации грязевулканических вод, которые значительно ниже, чем у морской воды.

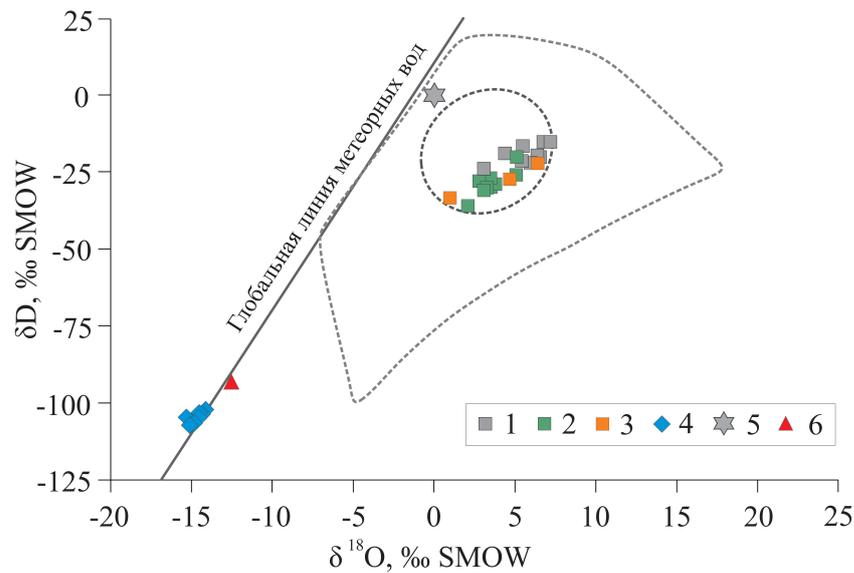


Рисунок 5.2.1. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) вод грязевых вулканов о. Сахалин (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный), 4 – Дагинских термоминеральных источников (Жарков, 2008). Для сравнения приведен изотопный состав морской воды (5) по (Ферронский, Поляков, 2009) и Лесогорских термоминеральных источников на о. Сахалин (6) по (Брагин и др., 2020). Пунктирной линией отмечена область, соответствующая соотношению $\delta^{18}\text{O}$ и δD в водах грязевых вулканов из разных регионов Земли (эллипсом выделена область наиболее типичных значений).

В соответствие с наблюдаемыми значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD можно сделать вывод, что источники питания вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов идентичны. При этом воды Пугачевского вулкана и одна проба из вулкана Восточный отличаются более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, а также уровнем минерализации, что может указывать на большую примесь к ним метеорных вод (рис.

5.2.2а). Однако этому предположению противоречат данные о содержании бора в водах данных грязевых вулканов, т.к. воды Пугачевского и Восточного грязевых вулканов характеризуются более высоким содержанием бора по сравнению с водами Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Для вод Пугачевского вулкана содержание бора составляет от 291 до 359 мг/л, в водах вулкана Восточный – от 280 до 360 мг/л, тогда как в водах Южно-Сахалинского вулкан концентрация бора находится в диапазоне от 213 до 253 мг/л (рис. 5.2.2б). Таким образом, можно полагать о дополнительном источнике поступления бора в воды Пугачевского и Восточного грязевых вулканов.

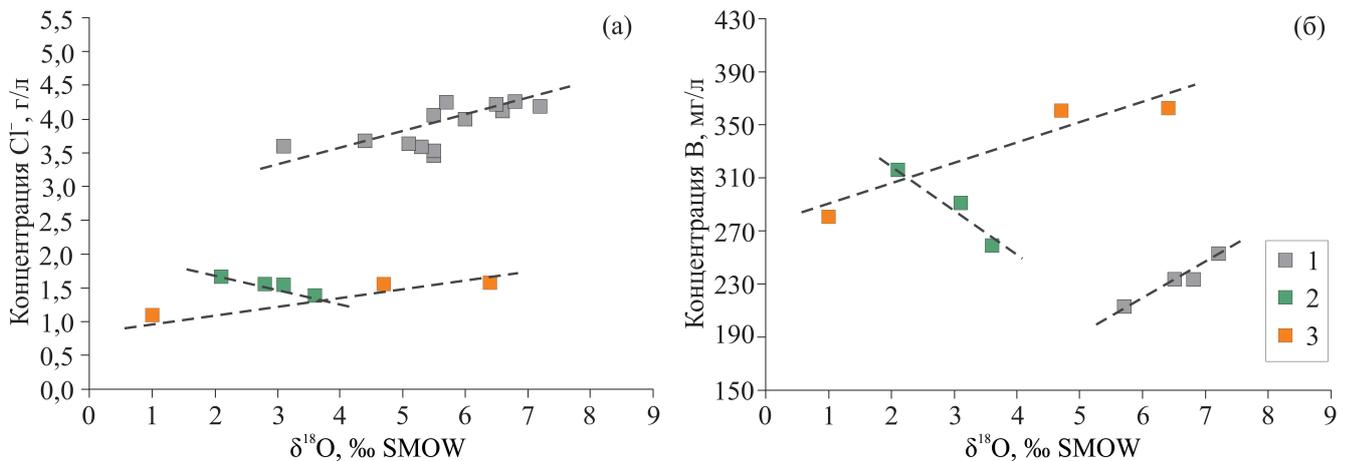


Рисунок 5.4.2. Соотношение Cl^- и $\delta^{18}\text{O}$ (а); В и $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов о. Сахалин (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный) и Дагинских термоминеральных источников (4). Пунктиром показаны линии трендов для каждого грязевого вулкана.

Изотопный состав кислорода и водорода термоминеральных вод на Дагинском участке свидетельствует об их метеорном происхождении. Отметим, что по данным (Жарков, 2008) значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD термоминеральных вод практически идентичны аналогичным изотопным показателям грунтовых вод в данном районе. На этом основании можно сделать вывод о том, что воды Дагинского грязевулканического проявления, в отличие от вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов, формируются в зоне свободного водообмена.

5.3. Выводы по главе 5

Результаты исследования региональных особенностей химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состава вод грязевых вулканов о. Сахалин показали, что исследуемые воды

гетерогенны по геохимическим показателям. Наиболее существенно гетерогенность проявляется по общей минерализации, средний показатель которой в водах разных грязевулканических проявлениях изменяется от 0,1 до 22,5 г/л. Грязевулканические воды в регионе также представлены разными гидрохимическими типами. Южно-Сахалинский, Пугачевский и Восточный вулканы выносят на земную поверхность воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типа, тогда как в пределах Дагинского грязевулканического проявления разгружаются воды Cl-Na типа, а воды Лесновского грязевулканического проявления относятся к $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4\text{-Na-Mg}$ типу. Для вод грязевых вулканов о. Сахалин установлены также различия по содержанию таких микрокомпонентов как литий и бор – наиболее высокие концентрации указанных микрокомпонентов характерны для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов. Изотопные характеристики ($\delta^{18}\text{O}$, δD) свидетельствуют о том, что источником водного питания Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов являются глубинные воды морского генезиса с разной степенью постседиментационных изменений. Тогда как воды Дагинского грязевулканического проявления существенно отличаются по своим изотопным показателям от перечисленных выше грязевых вулканов и являются изотопно-легкими, что указывает на метеорное происхождение этих вод. По результатам проведенных исследований было установлено, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли, тогда как для вод Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений такого соответствия не установлено.

ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОД ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (О. САХАЛИН) В РЕЖИМЕ МОНИТОРИНГА

Многие важные вопросы, касающиеся геохимии грязевулканических вод, требуют изучения динамики их химического состава, что возможно только при проведении мониторинговых наблюдений на грязевом вулкане с систематическим отбором проб. Исследования, проводимые в режиме мониторинга, позволяют судить об интенсивности и причинах изменчивости геохимических показателей грязевулканических вод во времени и пространстве (в разных грифонах одного вулкана), что невозможно сделать по результатам единичных опробований. Прежде всего, такие исследования имеют важное значение для определения геохимических характеристик грязевулканических вод, которые будут свидетельствовать о репрезентативности отбираемых проб на грязевом вулкане. Исследования химического состава грязевулканических вод в режиме мониторинга позволяют также установить точные диапазоны концентраций компонентов их ионно-солевого состава, что крайне важно для выяснения генезиса вод применяя для этого различные генетические коэффициенты (например, Cl/Br). Изучение динамики химического состава грязевулканических вод также позволяет установить связь определяемых геохимических показателей с интенсивностью разгрузки подземных флюидов, что в перспективе имеет ценность для получения индикаторов грязевулканической активности. В данной главе представлены результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин) в 2015–2016 гг. (Никитенко, 2016; Никитенко, 2017; Никитенко и др., 2017) На основании полученных данных установлены основные факторы, оказывающие влияние на вариации концентраций компонентов химического состава грязевулканических вод, а также представлены гидрогеохимические индикаторы, отражающие изменение активности грязевого вулкана.

6.1. Параметры проведения гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане

Режимные наблюдения и отбор проб на Южно-Сахалинском грязевом вулкане проводились в полевые сезоны (с мая по сентябрь) в 2015 и 2016 гг. Для отслеживания

динамики химического состава грязевулканических вод через каждые две недели осуществлялся отбор проб водогрязевой смеси для последующего отделения из нее водной компоненты из пяти (системных) грифонов вулкана. Кроме того, для расширения площади опробования и повышения представительности выборки гидрогеохимических данных периодически отбирались пробы из других (не системных) грифонов вулкана (рис. 6.1.1, 6.1.2).



Рисунок 6.1.1. Поле Южно-Сахалинского грязевого вулкана. I–VII – области распространения грифонов на вулкане, в том числе потухших, в период проведения мониторинга в 2015–2016 гг.

Южно-Сахалинский грязевой вулкан представляет собой высокий холм формы усеченного конуса диаметром более 400 м в основании, сложенный глинистыми отложениями. Площадь, занимаемая выбросами сопочной брекчии на этом вулкане, составляет около 5 га. На вершине холма расположено несколько групп грифонов и

сальз, из которых активно выделяются газ и разжиженная глинистая масса. Расположение грифонов на Южно-Сахалинском вулкане совпадает с направлением проходящего через вулкан Центрально-Сахалинского глубинного разлома, поэтому на местности грифоны образуют вытянутую полосу. Высота самых больших грифонов не превышает 0,8–1,0 м. Время от времени многие грифоны перестают функционировать и постепенно исчезают, но при этом появляются также новые грифоны. В связи с этим общее количество грифонов на вулкане периодически может изменяться, но, как правило, составляет около 30–40. По этой причине в полевые сезоны 2015 и 2016 гг. не всегда было возможно проводить отбор проб на одних и тех же грифонах.

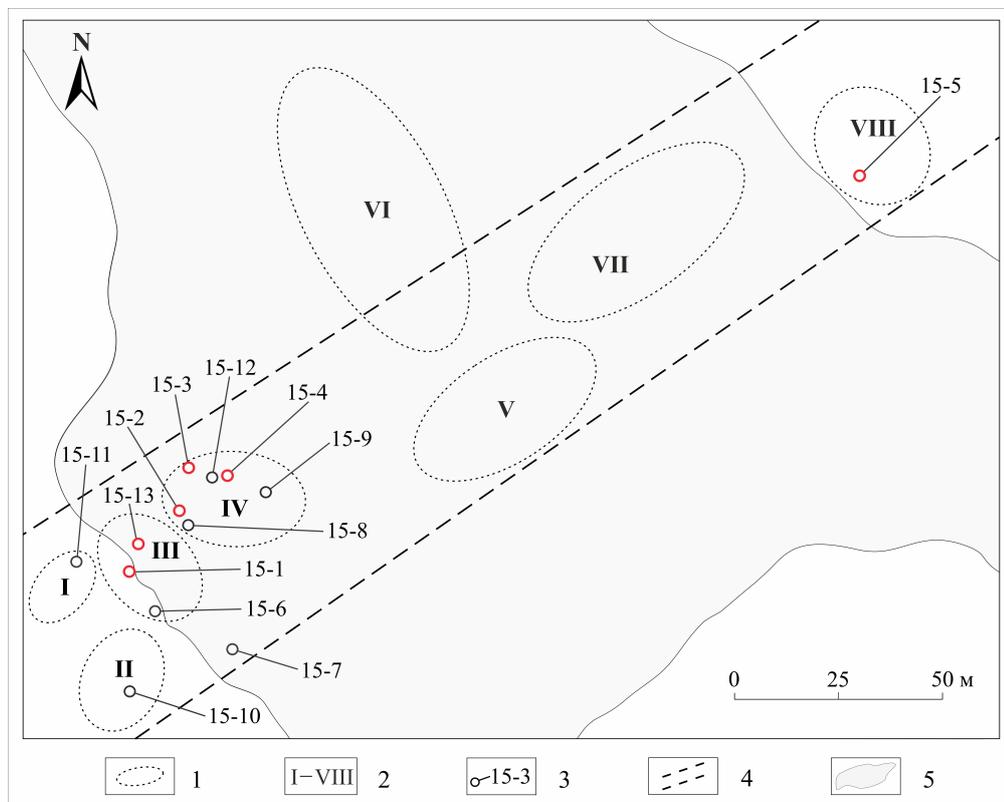


Рисунок 6.1.2. Карта-схема расположения опробованных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период проведения мониторинга 2015 г.: 1 – области распространения грифонов на вулкане, в том числе потухших; 2 – номер грифоновой группы; 3 – номер грифона (красным цветом обозначены грифоны с системным опробованием); 4 – линии, ограничивающие зону распространения грифонов на вулкане; 5 – границы грязевого поля, образованные последним (на момент отбора проб) извержением вулкана в 2011 г.

Всего при проведении мониторинга в 2015 г. было опробовано 13 грифонов, в 2016 г. – 14 грифонов. Местоположение опробованных грифонов в 2015 г. показано на рисунке 6.1.2. Необходимо отметить, что в настоящей главе обсуждаются данные, полученные в период мониторинга в 2015 г., тогда как результаты мониторинга 2016 г. используются для подтверждения установленных закономерностей.

В период проведения мониторинга исследуемые грифоны имели разную степень активности. Активность грифонов оценивалась визуально по количеству водогрязевой смеси и свободных газов, выделяемых из грифона за единицу времени. Наблюдения показали, что чем выше поток газа в грифоне, тем большее количество водогрязевой смеси из него выделяется. Опробованные грифоны по уровню активности были разделены на три группы: с высокой, средней и низкой активностью. Для грифонов с высокой активностью регистрировалось бурное частое выделение большого количества крупных пузырей газа и обильное излияние водогрязевой смеси по его склонам. Для грифонов со средней активностью характерно выделение пузырей газа с меньшим диаметром, а излияние водогрязевой смеси по склонам происходит в гораздо меньших объемах. Для грифонов с низкой активностью отмечалось отсутствие выделений пузырей газа и водогрязевой смеси. Таким образом, в соответствие с данной шкалой в период проведения мониторинга 2015 г. высокая активность была установлена для грифона 1, средняя активность – для грифонов 2, 5, 3 (перечислены в порядке ее убывания), низкая активность – для грифона 4.

В полевом сезоне 2020 г. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане были проведены исследования по оценке достоверности визуального определения уровня активности грифонов вулкана. Для этого проводилось сопоставление используемых визуальных характеристик активности грифонов (диаметр выделяемых пузырей газа, количество изливаемой водогрязевой массы) с инструментально замеренным объемом газовых эманаций грифонов. Определение дебитов свободных газов, выделяемых из грифонов, проводилось методом вытеснения жидкости из тары известного объема грязевулканическими газами с учетом затраченного на это времени. Визуальная оценка активности проводилась по 5-бальной шкале по убыванию – от активных грифонов к пассивным. По результатам проведенных исследований была установлена высокая связь между визуальными и инструментальными оценками активности грифонов вулкана, что доказывает правомерность использования шкалы визуальных наблюдений (рис. 6.1.7).

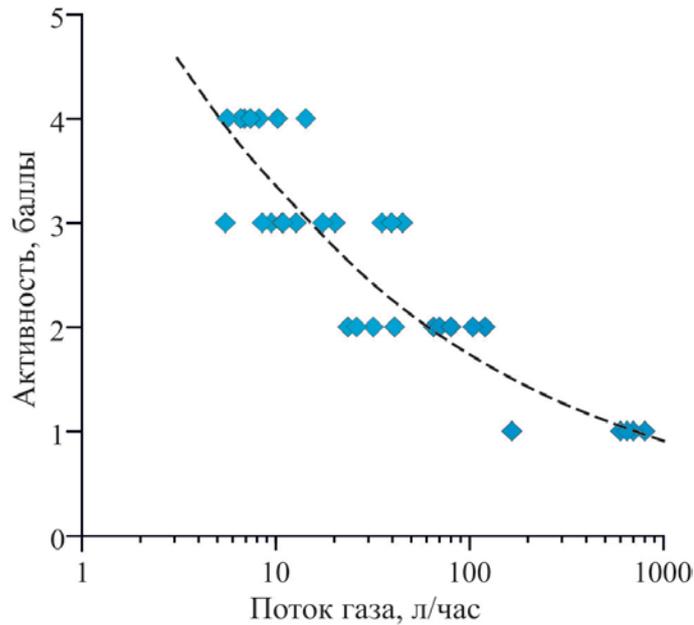


Рисунок 6.1.3. Зависимость между визуальной оценкой активности грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и замеренным дебитом, выделяемых ими свободных газов.

Известно, что химический и изотопный ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состав грязевулканических вод может быть изменен на поверхности за счет подмешивания атмосферных осадков или в результате упаривания в условиях жаркого климата (Mazzini, Etiopre, 2017). В этой связи предварительно за двое суток до отбора проб для исследуемой территории отслеживались погодные условия и фиксировалось количество выпавших осадков или их отсутствие. Количество выпавших осадков определялось по данным, представленным на сайте ООО «Расписание погоды» (Расписание погоды ...).

6.2. Динамика химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана

Результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, показали, что все исследуемые грифоны вулкана выносят на земную поверхность слабощелочные воды $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ типа, минерализация которых не превышает 25 г/л. В период проведения мониторинга содержание Na^+ в грязевулканических водах, изменялось от 2,2 до 6,8 г/л. Второстепенные катионы, такие как K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , в исследуемых водах представлены в значительно меньших концентрациях: содержание K^+ составляло от 34 до 114 мг/л,

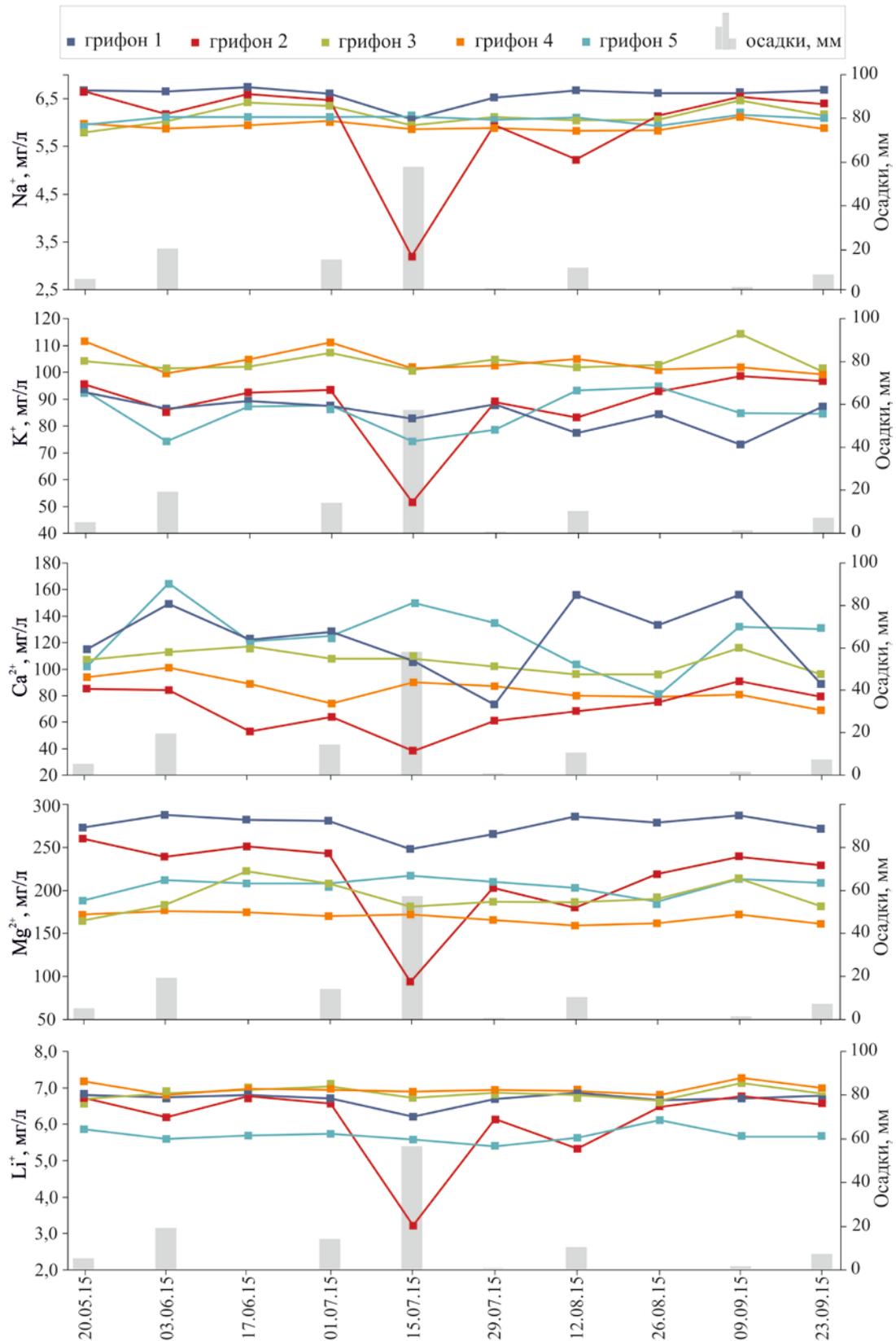


Рисунок 6.2.1. Вариации компонентов химического состава вод из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период проведения мониторинга в 2015 г. в сопоставлении с количеством выпавших осадков за двое суток до отбора проб. Номера грифонов соответствуют нумерации на рис. 6.1.2.

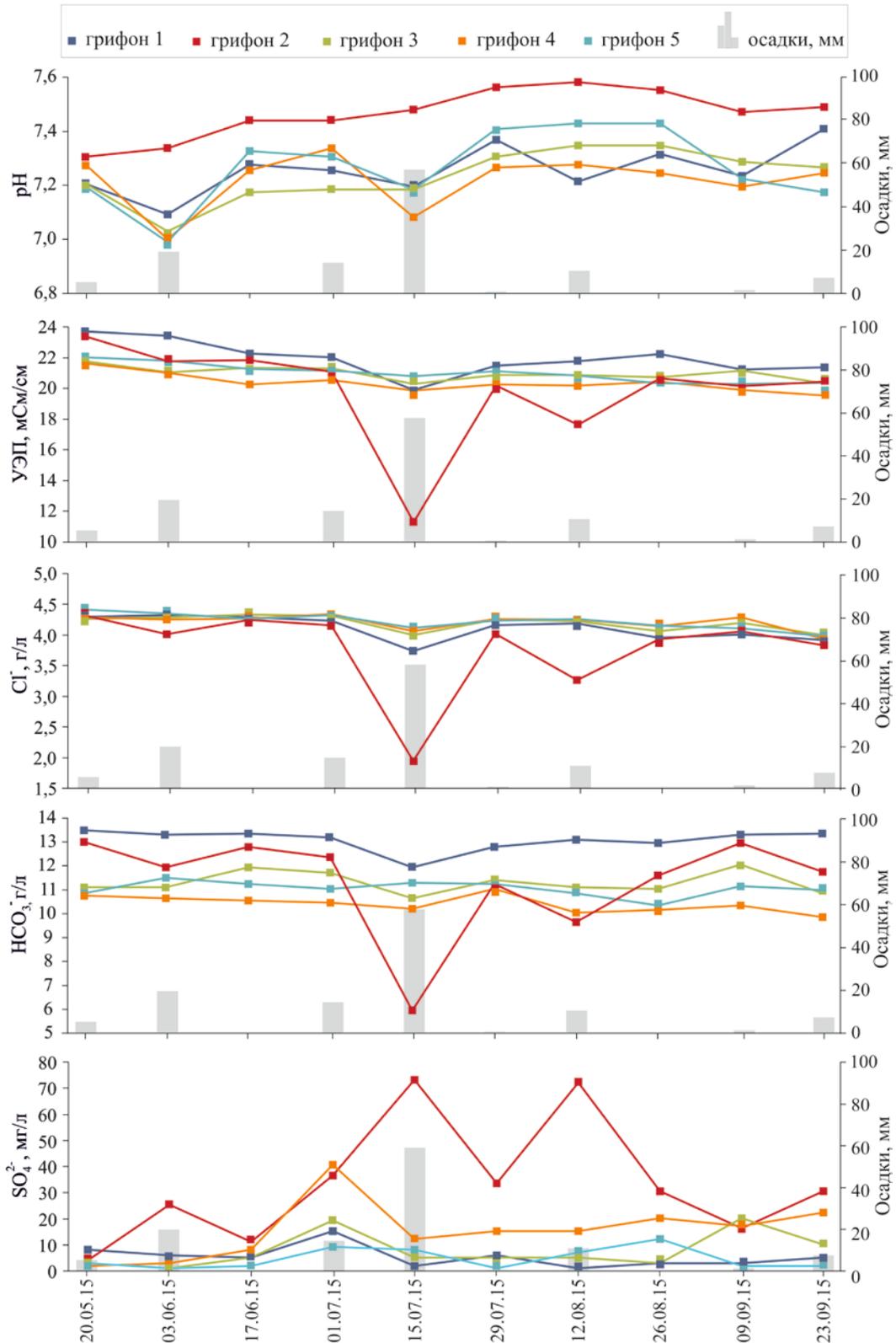


Рисунок 6.2.2. Вариации значений pH, удельной электрической проводимости и компонентов химического состава вод из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период проведения мониторинга в 2015 г. в сопоставлении с количеством выпавших осадков за двое суток до отбора проб. Номера грифонов соответствуют нумерации на рис. 6.1.2.

Mg^{2+} – от 79 до 288 мг/л, Ca^{2+} – от 31 до 165 мг/л. Концентрация HCO_3^- в анализируемых водах находилась в диапазоне от 4,9 до 13,5 г/л, а содержание Cl^- варьировало от 1,3 до 4,4 г/л. Концентрация SO_4^{2-} в исследуемых водах изменялась в довольно широком диапазоне значений – от 1 до 92 мг/л. Содержание таких микрокомпонентов как Li^+ и Br^- в грязевулканических водах составляло от 2,2 до 6,8 мг/л и от 1,5 до 6,0 мг/л соответственно.

Такие широкие диапазоны концентраций компонентов химического состава в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана, прежде всего, обусловлены периодическим разбавлением грязевулканических вод атмосферными осадками во время ливневых дождей (рис. 6.2.1, 6.2.2). При подмешивании в грифоны вулкана метеорных вод наблюдалось снижение общей минерализации грязевулканических вод (и соответственно всех компонентов ионно-солевого состава), а также согласованное уменьшение значений $\delta^{18}O$ и δD (рис. 6.2.3). Наиболее существенное разбавление грязевулканических вод наблюдалось 15 июля, когда было зафиксировано максимальное количество выпавших осадков (рис. 6.2.1, 6.2.2). Видно, что разбавление грязевулканических вод атмосферными осадками в разных грифонах происходит неравномерно, что может быть обусловлено разной активностью грифонов (интенсивностью разгрузки флюидов), а также высотой их расположения относительно общего рельефа.

Идентификация случаев разбавления грязевулканических вод атмосферными осадками имеет важное значение при интерпретации гидрогеохимических данных. При поступлении в грифоны вулкана метеорных вод происходит пропорциональное уменьшение концентраций всех компонентов ионно-солевого состава, что вызывает изменение корреляционных зависимостей между геохимическими показателями, свойственных исходным грязевулканическим водам. При разбавлении атмосферными осадками концентрации всех компонентов химического состава грязевулканических вод положительно коррелируют с содержанием Cl^- и таким образом зависят от общей минерализации (табл. 6.2.1). Кроме того, в этом случае положительные корреляции отмечаются практически между всеми компонентами химического состава грязевулканических вод. В то время как для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, характер корреляционных зависимостей меняется (табл. 6.2.2). В частности, для грязевулканических вод, разбавленных атмосферными осадками,

характерна сильная положительная линейная корреляция между концентрациями Na^+ и Cl^- , а также между HCO_3^- и Cl^- (рис. 6.2.4). Тогда как для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, указанные корреляционные зависимости отсутствуют. Аналогичные закономерности были установлены при проведении мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане и в 2016 г.

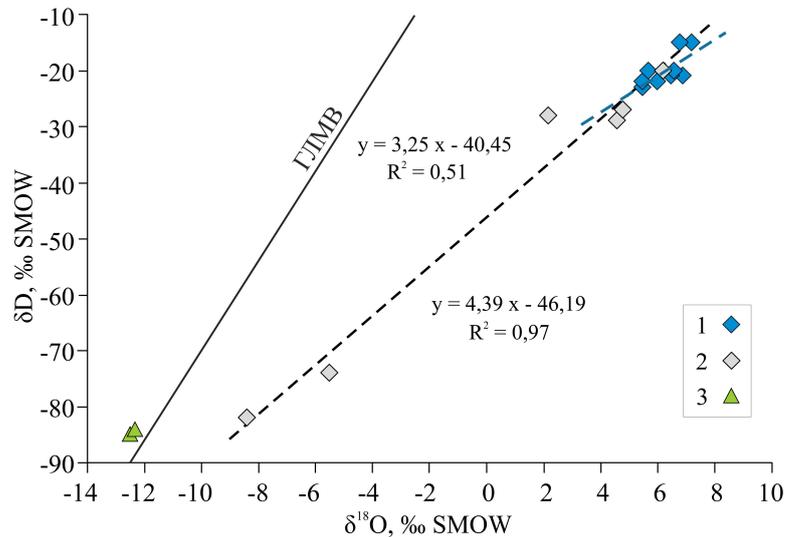


Рисунок 6.2.3. Изотопный состав кислорода и водорода в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по данным мониторинга 2015 г.): 1 – грязевулканические воды, неразбавленные атмосферными осадками; 2 – грязевулканические воды, разбавленные атмосферными; 3 – воды из родника, расположенного у подножия грязевого вулкана. ГЛМВ — глобальная линия метеорных вод Крейга (Ферронский, Поляков, 2009).

Для получения корректных выводов о закономерностях формирования химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана дальнейшая обработка и интерпретация полученных данных проводилась на основании разделении грязевулканических вод на две группы – неразбавленные и разбавленные атмосферными осадками. Разделение грязевулканических вод на две группы производилось по содержанию Cl^- . К первой группе были отнесены образцы грязевулканических вод с концентрацией Cl^- более 4 г/л. Вторая группа включала образцы грязевулканических вод, концентрация Cl^- в которых не превышала 4 г/л. Обоснованность разделения на такие группы подтверждается также изотопными параметрами исследуемых вод – в грязевулканических водах, разбавленных атмосферными осадками, значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD являются наиболее низкими.

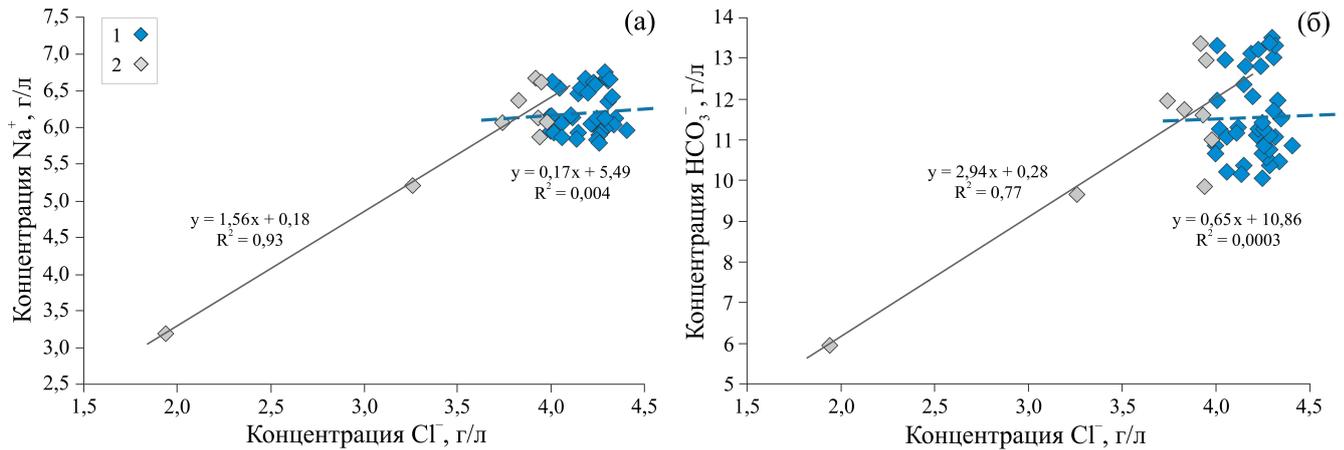


Рисунок 6.2.4. Соотношение концентраций Na^+ и Cl^- (а), HCO_3^- и Cl^- (б) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по данным мониторинга 2015 г.): 1 – грязевулканические воды, неразбавленные атмосферными осадками; 2 – грязевулканические воды, разбавленные атмосферными осадками.

Таблица 6.2.1. Коэффициенты корреляции Пирсона для гидрохимических показателей Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для вод, разбавленных атмосферными осадками).

	Cl^-	HCO_3^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Li^+	Br^-	pH
Cl^-	1,00								
HCO_3^-	0,94	1,00							
Na^+	0,98	0,98	1,00						
K^+	0,85	0,75	0,85	1,00					
Ca^{2+}	0,77	0,80	0,78	0,46	1,00				
Mg^{2+}	0,85	0,96	0,90	0,61	0,83	1,00			
Li^+	0,96	0,92	0,97	0,91	0,65	0,82	1,00		
Br^-	0,92	0,90	0,89	0,58	0,89	0,90	0,86	1,00	
pH	-0,31	-0,24	-0,24	-0,02	-0,58	-0,29	-0,20	-	1,00

Примечание. Жирным шрифтом выделены высокие значения коэффициентов корреляции.

Учитывая случаи разбавления атмосферными осадками, можно говорить о высокой стабильности химического состава вод Южно-Сахалинского вулкана во времени. На рисунках 6.2.1 и 6.2.2 видно, что гидрохимические показатели для каждого

отдельного грифона устойчивы во времени. Отметим, что диапазоны значений общей минерализации, а также концентраций основных компонентов химического состава грязевулканических вод сохранялись как в период проведения мониторинга в 2015 г., так и в 2016 г. Кроме того, устойчивость основных гидрогеохимических показателей Южно-Сахалинского вулкана во времени подтверждают также исследования предыдущих лет (Ершов, Никитенко, 2017).

Таблица 6.2.2. Коэффициенты корреляции Пирсона для гидрохимических показателей Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для вод, неразбавленных атмосферными осадками).

	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Br ⁻	B	pH
Cl ⁻	1,00									
HCO ₃ ⁻	0,02	1,00								
Na ⁺	0,06	0,95	1,00							
K ⁺	0,20	-0,43	-0,35	1,00						
Ca ²⁺	0,09	0,31	0,29	-0,53	1,00					
Mg ²⁺	-0,05	0,95	0,93	-0,61	0,38	1,00				
Li ⁺	0,10	0,13	0,18	0,66	-0,35	-0,05	1,00			
Br ⁻	0,34	0,17	0,16	-0,09	0,18	0,16	0,03	1,00		
B	-0,35	0,97	0,97	-0,70	0,86	0,93	-0,01	-	1,00	
pH	-0,26	0,12	0,11	-0,005	-0,52	0,12	-0,13	-0,12	-0,12	1,00

Примечание. Жирным шрифтом выделены высокие значения коэффициентов корреляции.

Продолжительные режимные опробования на Южно-Сахалинском грязевом вулкане позволили выявить некоторые различия в химическом и изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составе вод в разных грифонах вулкана, несмотря на близость их пространственного расположения (рис. 6.2.1, 6.2.2). Отметим, что исследуемые грифоны, кроме грифона 5, находятся на расстоянии нескольких метров друг от друга (рис. 6.1.1). Было установлено, что минерализация грязевулканических вод выше в активных грифонах, исключая случаи очевидного разбавления дождевыми водами (15 июля и 12 августа 2015 г.). Это подтверждают и результаты измерения удельной электрической

проводимости. В частности, в грифоне 1 (с высокой активностью) медианное значение этого показателя за весь период наблюдений составляет 22,0, тогда как в грифоне 4 (с низкой активностью) – всего 20,2 мСм/см. В водах более активных грифонов наблюдаются также более высокие концентрации Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- . Обнаруженные различия коррелируют с интенсивностью разгрузки грязевулканических флюидов, т.е. с уровнем активности грифонов вулкана. В то же время установлено, что концентрация Cl^- примерно одинакова во всех грифонах вулкана и не зависит от их активности. Отметим, что Cl^- является консервативным анионом и считается одним из показателей глубинности подземных вод (Смирнов, 1974). Следовательно, наблюдаемые вариации в химическом составе грязевулканических вод нельзя объяснить поступлением в грифоны подземных вод с более глубоких горизонтов. Указанные различия между геохимическими параметрами грязевулканических вод из активных и пассивных грифонов являются устойчивыми во времени и были выявлены не только по результатам мониторинга 2015 г., но и по данным, полученным в 2016 г.

6.3. Гидрогеохимические индикаторы грязевулканической активности

Результаты проведенного гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане показали, что для грязевулканических вод характерны временные и пространственные (в разных грифонах вулкана) вариации химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состава. Если вариации состава грязевулканических во времени обусловлены разбавлением атмосферными осадками на поверхности вулкана, то пространственные вариации состава грязевулканических вод связаны с уровнем активности исследуемых грифонов. Как было указано в предыдущем разделе, различия в активности грифонов вулкана закономерным образом отражаются на изотопно-химических показателях разгружаемых грязевулканических вод. В частности, в водах более активных грифонов вулкана установлены более высокие концентрации HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} . Напомним, что в период проведения мониторинга в 2015 г. наиболее высокую активность наблюдали у грифона 1, низкую – у грифона 4, среднюю активность имели грифоны 2, 5, 3 (перечислены в порядке убывания активности). Так, например, содержание HCO_3^- в водах наиболее активного грифона в среднем на 2,8 г/л выше, чем в водах грифона с самой низкой активностью. Аналогичное сопоставление концентрации

Na^+ и Mg^{2+} демонстрирует различия более чем на 700 и 110 мг/л соответственно. В то же время концентрация Cl^- во всех грифонах вулкана примерно одинакова.

Анализ корреляционных зависимостей между геохимическими параметрами грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, показывает, что содержание Na^+ в них отчетливо коррелирует с концентрацией HCO_3^- (рис. 6.3.1а). Тогда как зависимость Na^+ с содержанием Cl^- отсутствует (рис. 6.3.2а). Кроме того, высокая корреляционная связь HCO_3^- была выявлена также с концентрацией Mg^{2+} (рис. 6.3.1б), при отсутствии корреляции с Cl^- (рис. 6.3.2б). Установленные корреляционные зависимости показывают, что в водах с наиболее высоким содержанием HCO_3^- отмечаются наиболее высокие концентрации Na^+ и Mg^{2+} . На рисунках 6.3.1 и 6.3.2 наглядно показаны различия в содержании Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- в водах из грифона с наиболее высокой и наиболее низкой активностью. Очевидно, что отсутствие зависимости между концентрациями Na^+ и Cl^- , а также между Mg^{2+} и Cl^- свидетельствует о дополнительном источнике поступления этих элементов в грязевулканические воды, которые изначально являются седиментационными водами морского генезиса. Отметим также, что весьма высокая корреляционная связь с концентрацией HCO_3^- в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана выявлена также и с содержанием В, коэффициент корреляции Пирсона между этими показателями составляет 0,97 (табл. 6.2.2). При этом в грязевулканических водах более активных грифонов также наблюдается тенденция увеличения концентрации бора и значений $\delta^{18}\text{O}$. При этом для подтверждения надежности выявленной закономерности требуется проведения дополнительных опробований на грязевом вулкане.

Дополнительное поступление Na^+ и Mg^{2+} в грязевулканические воды, вероятно, является следствием постседиментационных преобразований, происходящих в системе «вода–порода–газ» в выводящих каналах вулкана. Немаловажная роль при процессах взаимодействия в системе «вода-порода-газ» отводится составу водорастворенных газов. Как уже отмечалось в предыдущих главах экспериментальные исследования по изучению химизма растворенного в водах CO_2 , проводимые для оценки возможности захоронения углекислого газа в подземных коллекторах (в том числе в гидрогеологических структурах), показывают, что CO_2 способствует растворению подземными водами карбонатных и алюмосиликатных пород (Derakhshan-Nejad et al., 2019; Gaus, 2010; Gupta, Yadav, 2020; Kharaka et al., 2010; Rillard et al., 2019). По

результатам этих исследований установлено, что повышение парциального давления CO_2 в геохимической системе приводит к понижению значений pH в водах, а также к повышению концентраций HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и некоторых микрокомпонентов. Отметим, что основными компонентами газовой фазы Южно-Сахалинского грязевого вулкана является CO_2 , где его содержание составляет от 64 до 84 об. % (Ершов и др., 2011).

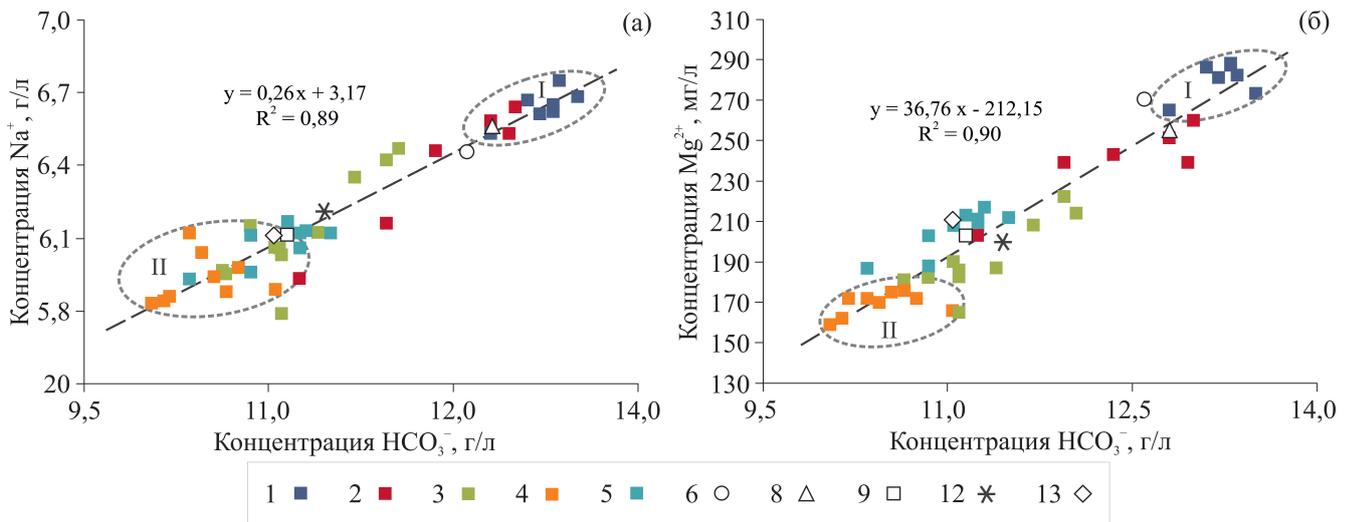


Рисунок 6.3.1. Соотношение концентраций Na^+ и HCO_3^- (а), Mg^{2+} и HCO_3^- (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками) по данным мониторинга 2015 г.: 1–13 – номера грифонов (соответствуют нумерации на рис. 6.1.2). I – воды из грифона с наиболее высокой активностью; II – воды из грифона с самой низкой активностью.

Таким образом, можно полагать, что поступление CO_2 в грязевулканические очаги Южно-Сахалинского вулкана оказывает существенное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод, которые изначально являются водами морского генезиса. Растворенный CO_2 является причиной увеличения концентрации HCO_3^- в грязевулканических водах, а также способствует более интенсивному гидролизу вмещающих пород, что приводит к поступлению дополнительного Na^+ и Mg^{2+} в водный раствор, при этом концентрация Cl^- в грязевулканических водах остается постоянной. Соответственно значения отношений $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, Na^+/Cl^- и $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ при увеличении активности грифонов вулкана будут возрастать.

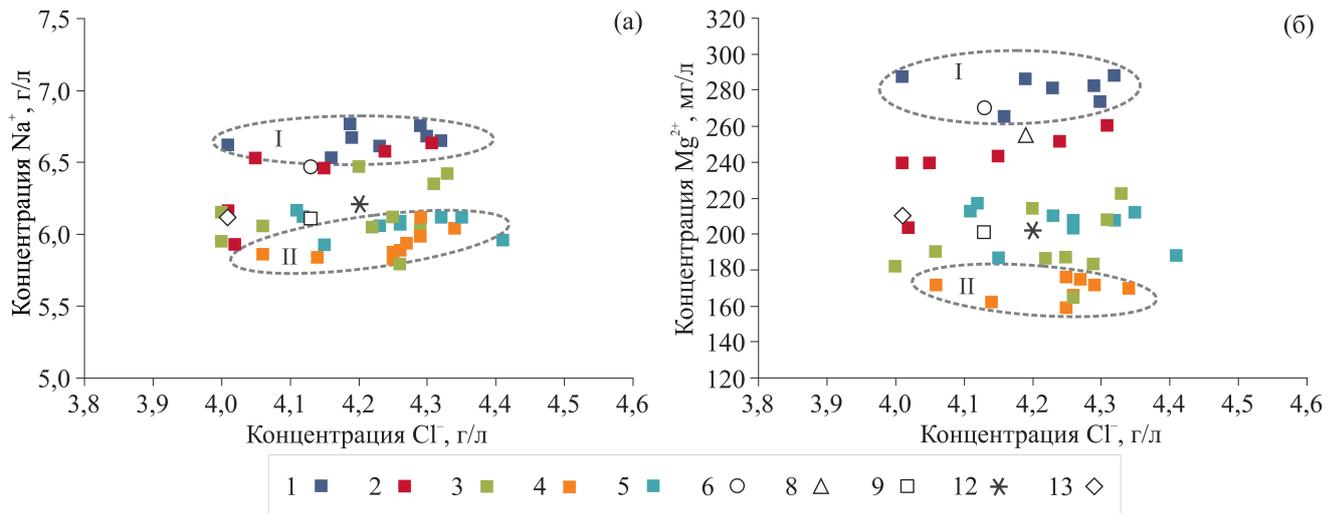


Рисунок 6.3.2. Соотношение концентраций Na^+ и Cl^- (а), Mg^{2+} и Cl^- (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками) по данным мониторинга 2015 г. Условные обозначения на рисунке 6.3.1.

Напомним, что по результатам анализа общемировых данных было установлено, что отношение Na/Cl , являющееся одним из генетических коэффициентов подземных вод, в грязевулканических водах зависит от концентрации HCO_3^- (рис. 3.2.2). При этом экстраполяция зависимости между отношением Na/Cl и концентрацией HCO_3^- показывает, что для грязевулканических вод с наиболее низким содержанием HCO_3^- отношение Na/Cl является довольно близким к значению этого показателя для морской воды, которое равно 0,53 (Войткевич и др., 1990). Рассматривая указанную зависимость на примере данных, полученных на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, также видно, что при уменьшении концентрации HCO_3^- до нуля отношение Na/Cl становится равным $0,74 \pm 0,19$ (при доверительной вероятности 0,95), что является близким к значению отношение Na/Cl для морской воды (рис. 6.3.3). Таким образом, это подтверждает предположение, что поступление CO_2 в грязевулканические очаги является одним из ведущих факторов трансформации химического состава исходных грязевулканических вод.

Корреляционный анализ между изотопными и гидрохимическими параметрами грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, показал, что концентрация HCO_3^- в них также коррелирует с значениями $\delta^{18}\text{O}$, коэффициент линейной корреляции Пирсона для этих показателей составляет 0,78 (рис. 6.3.4а). Тогда

как с содержанием Cl^- зависимость является более слабой, коэффициент линейной корреляции Пирсона для этих показателей составляет 0,44 (рис. 6.3.4б). Весьма вероятно, что на формирование описанной зависимости также повлияла специфическая геохимическая обстановка, обусловленная высокими концентрациями CO_2 в составе свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Поскольку, весьма высокая корреляционная связь $\delta^{18}\text{O}$ была выявлена также с концентрациями Na^+ , Mg^{2+} и B которые также имеют положительную корреляцию с содержанием HCO_3^- .

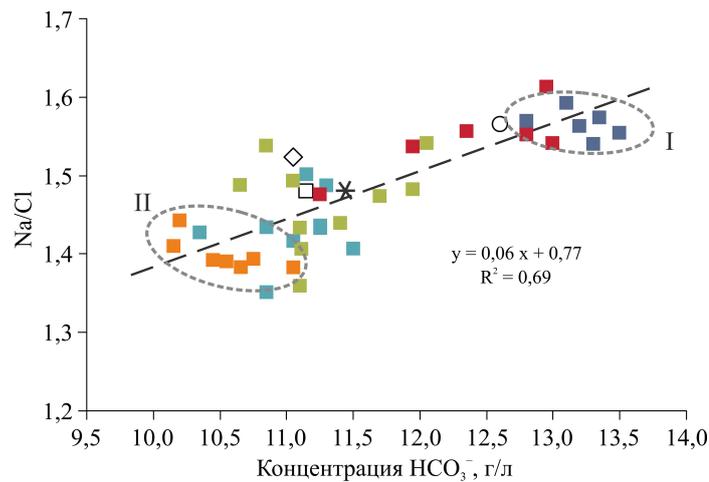


Рисунок 6.3.3. Соотношение концентрации HCO_3^- и отношения Na/Cl в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками) по данным мониторинга 2015 г. Условные обозначения на рисунке 6.3.1.

Влияние углекислого газа на изотопный состав кислорода воды отмечается для многих углекислых гидротерм (например, Karolyte et al., 2017; Shvartsev et al., 2018). Изотопное фракционирование кислорода в системе « $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ » может приводить как к обеднению, так и заметному обогащению подземных вод ^{18}O . Выполненные модельные расчеты изотопного фракционирования кислорода в системе « $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ » для Южно-Сахалинского грязевого вулкана показывают, что углекислый газ может оказывать значительное влияние на значения $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах, приводя к заметному положительному кислородному сдвигу (Никитенко, 2018b). При этом величина кислородного сдвига в грязевулканических водах будет контролироваться исходными значениями $\delta^{18}\text{O}$ в воде и CO_2 , объемом CO_2 , поступающего в канал грязевого вулкана, а также температурными условиями.

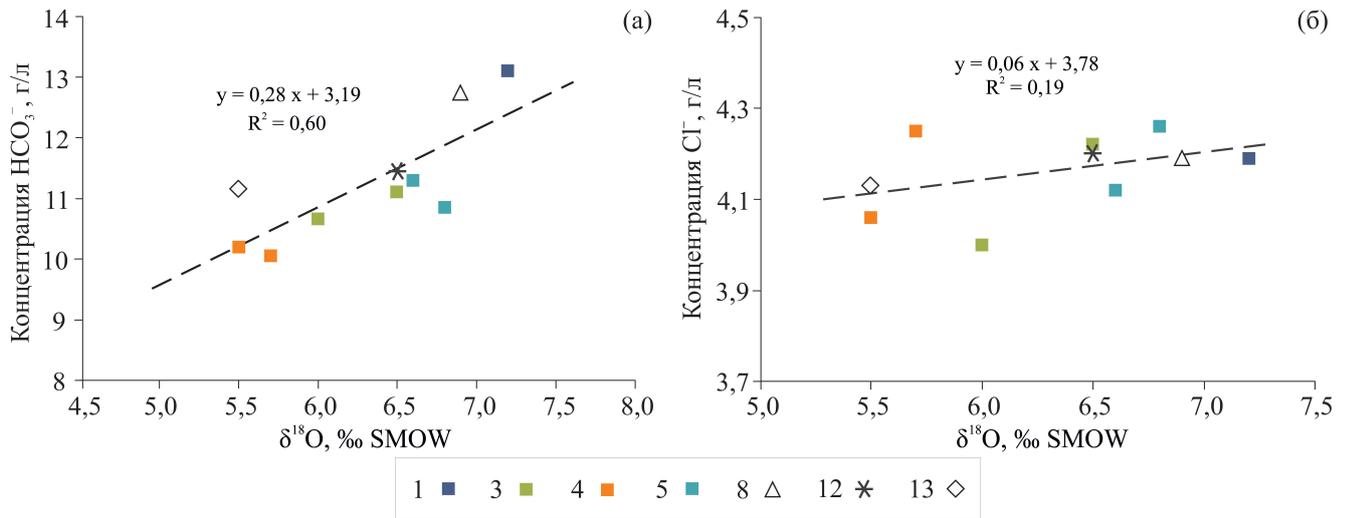


Рисунок 6.3.4. Соотношение HCO_3^- и $\delta^{18}\text{O}$ (а), Cl^- и $\delta^{18}\text{O}$ (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками) по данным мониторинга 2015 г.: 1–13 – номера грифонов (соответствуют нумерации грифонов на рис. 6.1.1).

Выявленные различия концентраций Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского вулкана, которые имели разную степень активности, устойчивы во времени и были установлены по результатам мониторинга 2015 и 2016 гг. Полученные закономерности позволяют использовать указанные гидрохимические показатели в качестве индикаторов грязевулканической активности. Так, в случае изменения активности грифона вулкана концентрация Cl^- в грязевулканических водах остается постоянной, а концентрации Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- изменяются – увеличиваются или уменьшаются. Следовательно, отношения Na/Cl , Mg/Cl , HCO_3/Cl в грязевулканических водах также будут изменяться в соответствие с уровнем активности грифона вулкана.

6.4. Выводы по главе 6

Результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане показали, что для грязевулканических вод характерны вариации химического состава как во времени, так и в пространстве (в разных грифонах вулкана). Вариации химического состава грязевулканических вод во времени обусловлены их разбавлением атмосферными осадками на поверхности вулкана. При подмешивании метеорных вод в

грифоны вулкана происходит снижение общей минерализации грязевулканических вод, а также согласованное уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Показатель общей минерализации грязевулканических вод при их разбавлении может снижаться более чем на 50 %. По этой причине очень важно для корректной интерпретации гидрогеохимических данных учитывать случаи разбавления грязевулканических вод на поверхности вулкана метеорными водами. Пространственные вариации химического состава грязевулканических вод проявляется в статистически значимых различиях концентраций некоторых анионов и катионов в водах из разных грифонов вулкана. В более активных грифонах концентрации Na^+ , HCO_3^- и Mg^{2+} в среднем соответственно на 10, 20 и 40 % выше, чем в грифонах с низкой активностью. Обнаруженные различия коррелируют с интенсивностью разгрузки грязевулканических флюидов, т.е. с уровнем активности грифонов вулкана. В то же время концентрация Cl^- примерно одинакова во всех грифонах, т.е. не зависит от их активности. Полученные закономерности позволяют использовать указанные гидрохимические показатели в качестве индикаторов грязевулканической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ общемировых данных позволил установить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состава вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли. Грязевулканические воды в основном являются слабощелочными с минерализацией от 5 до 25 г/л и, как правило, принадлежат к Cl–Na типу (около 59 % проб), меньшее распространение среди них получили воды Cl–HCO₃–Na типа (около 23 % проб) и HCO₃–Cl–Na типа (около 12 % проб). В то же время каких-либо явных региональных закономерностей формирования изотопного состава грязевулканических вод не наблюдается – изотопные показатели в разных регионах схожи между собой. Согласно полученным эмпирическим распределениям плотностей вероятности для изотопных показателей было установлено, что распределение значений δD в грязевулканических водах является ассиметричным и одномодальным с максимумом в интервале (–25; –10) ‰ SMOW. Распределение значений $\delta^{18}\text{O}$ является ассиметричным и бимодальным с максимумами в интервалах (+1; +2) ‰ и (+5; +6) ‰ SMOW. Бимодальное распределение значений $\delta^{18}\text{O}$ может указывать на различия в условиях протекания процессов грязевулканической деятельности, при которых происходит формирование грязевулканических вод. Установленные наиболее типичные значения химических и изотопных показателей грязевулканических вод имеют важное практическое значение. Прежде всего, такие показатели могут найти свое применение для распознавания потенциально опасных участков проявления грязевулканической деятельности, когда вулканы плохо выражены в рельефе или не доступны для визуального распознавания на земной поверхности (например, долгое время находящиеся в состоянии покоя), а также для идентификации грязевых вулканов среди флюидных систем другого генезиса, имеющих схожие геоморфологические характеристики.

Совокупный анализ общемировых данных о химическом и изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составе грязевулканических вод позволил сделать вывод, что первичным источником для них выступают седиментационно-погребенные воды морского генезиса. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом связаны с взаимодействием в системе «вода-порода-газ». На этапе заложения и развития грязевулканических очагов происходит целый ряд процессов, которые существенно изменяют химический состав

исходных грязевулканических вод, среди которых можно выделить: поступление CO_2 в грязевулканические очаги, гидролиз алюмосиликатов, иллитизация смектита (образование дегидратационных вод), десорбция элементов из обменного комплекса глин, сульфатредукция, осаждение карбонатных минералов. Далее, уже на современном этапе развития грязевулканической деятельности, может происходить разбавление грязевулканических вод метеорными водами, а также их испарительное концентрирование (эвапоритизация). При этом ключевыми факторами, оказывающими влияние на формирование изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод, являются процессы смешения исходных седиментационно-погребенные морских вод с дегидратационными и метеорными водами.

Проведенные детальные исследования грязевых вулканов на о. Сахалин показали, что грязевулканические воды в регионе гетерогенны по химическому и изотопному ($\delta^{18}\text{O}$, δD) составу. Установленная гетерогенность проявляется в первую очередь по минерализации, средний показатель которой для разных грязевулканических проявлений варьирует от 0,1 до 22,5 г/л. Воды грязевых вулканов о. Сахалин относятся также к разным гидрохимическим типам. Южно-Сахалинский, Пугачевский и Восточный вулканы выносят на земную поверхность воды $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ типа, тогда как в пределах Дагинского грязевулканического проявления разгружаются воды Cl--Na типа, а воды Лесновского грязевулканического проявления относятся к $\text{HCO}_3\text{--Cl--SO}_4\text{--Na--Mg}$ типу. Для вод грязевых вулканов о. Сахалин установлены также различия по содержанию таких микрокомпонентов как литий и бор – наиболее высокие концентрации указанных микрокомпонентов характерны для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов. По результатам проведенных исследований было обнаружено, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли, тогда как для вод Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений такого соответствия не установлено.

По результатам гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане установлено, что для грязевулканических вод характерны временные и пространственные (в разных грифонах вулкана) вариации химического состава. Вариации химического состава грязевулканических во времени обусловлены разбавлением атмосферными осадками на поверхности вулкана, тогда как

пространственные вариации химического состава грязевулканических вод связаны с изменениями активности грифонов вулкана. Различия в активности грифонов вулкана закономерным образом отражаются на химических показателях разгружаемых грязевулканических вод. В частности, в водах более активных грифонов установлены более высокие концентрации HCO_3^- , Na^+ и Mg^{2+} . Полученные закономерности позволяют использовать указанные гидрохимические показатели в качестве индикаторов грязевулканической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / Алекин О.А. – Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1953. – 480 с.
2. Алиев, Ад.А. Атлас грязевых вулканов мира / Ад.А. Алиев, И.С. Гулиев, Ф.Г. Дадашев, Р.Р. Рахманов. – Баку: «Nafta-Press», 2015. – 322 с.
3. Алиев, Ад.А. Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана / Ад.А. Алиев, В.Ю. Лаврушин, С.В. Кох, Э.В. Сокол, О.Л. Петров // Литология и полезные ископаемые. – 2017. – № 5. – С. 409–419.
4. Байрамов, А.С. Геология Азербайджана. Тектоника, грязевой вулканизм, история геологического развития / А.С. Байрамов, В.А. Горин. – Баку: Изд-во Академии наук Азербайджанской ССР, 1953. – 259 с.
5. Бродский, А.И. Химия изотопов / А.И. Бродский. – М.: АН СССР, 1957. – 597 с.
6. Бакиров, А.А. Нефтегазоносные провинции и области зарубежных стран / А.А. Бакиров, М.И. Варенцов, Э.А. Бакиров. – М.: Недра, 1971. – 544 с.
7. Борисов, М.В. Термодинамика геохимических процессов: учебное пособие / М.В. Борисов, Ю.В. Шваров. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
8. Боровиков, И.С. Состояние фонда месторождений нефти и газа территорий Дальневосточного региона / И.С. Боровиков // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – № 3. – С. 1–10.
9. Буюкайте, М.И. Изотопные системы стронция в водах грязевых вулканов Таманского полуострова / М.И. Буюкайте, В.Ю. Лаврушин, Б.Г. Покровский, О.Е. Киквадзе, Б.Г. Поляк // Литология и полезные ископаемые. – 2014. – № 1. – С. 52–59.
10. Брагин, И.В. Особенности поведения редкоземельных элементов и условия водного питания термальных вод Охотоморского побережья / И.В. Брагин, А.А. Вельдемар, А.А. Павлов, Г.А. Челноков, Н.А. Харитоновна // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: ГИН СО РАН. – 2020. – С. 57–60.
11. Ветштейн, В.Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР / В.Е. Ветштейн. – Л.: Недра, 1982. – 216 с.

12. Высоцкий, И.В. Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран / И.В. Высоцкий, В.И. Высоцкий, Б.В. Оленин. – М.: Недра, 1990. – 405 с.
13. Войткевич, Г.В. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
14. Веселов, О.В. Тепловой поток Сахалина и Южных Курильских островов / О.В. Веселов, В.В. Соинов // Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого океана с Евразией. Т. IV. Структура и вещественный состав осадочного чехла северо-запада Тихого океана. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 1997. – С. 153–176.
15. Галимов, Э.М. Геохимия стабильных изотопов / Э.М. Галимов. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
16. Гуцало, Л.К. Оценка факторов фракционирования изотопов молекулы воды при подземном испарении / Л.К. Гуцало // Доклады Академии наук. – 1993. – Т. 333. – № 6. – С. 762–764.
17. Гильманова, Г.З. Геодинамика земной коры коллизии Тайваня / Г.З. Гильманова, Л.А. Маслов, Р.Г. Кулинич, О.С. Комова // Тихоокеанская геология. – 2002. – Т. 21. – № 3. – С. 40–49.
18. Гулиев, И.С. Геохимические особенности и источники флюидов грязевых вулканов Южно-Каспийского осадочного бассейна в свете новых данных по изотопии С, Н и О / И.С. Гулиев, Д.А. Гусейнов, А.А. Фейзуллаев // Геохимия. – 2004. – № 7. – С. 729–800.
19. Геология СССР. Т. XXXIII. Остров Сахалин. Геологическое описание / ред. В.Н. Верещагин. – М.: Недра, 1970. – 432 с.
20. Геология СССР. Т. XXXIII. Остров Сахалин. Полезные ископаемые. М.: Недра, 1974 г. – 208 с.
21. Гидрогеология СССР. Т. XXXIV. Остров Сахалин / ред. Е.Г. Чаповский, О.В. Равдоникас. – М.: Недра, 1972. – 344 с.
22. Геология нефтяных и газовых месторождений Сахалина / ред. С.Н. Алексейчик. – Л.: Недра, 1974. – 183 с.
23. Геологический словарь. Т. I / ред. К.Н. Паффенгольц. – М.: Недра, 1978. – 487.
24. Геология Азербайджана. Т. IV. Тектоника / ред. В.Е. Хаин, Ак.А. Ализаде. – Баку: «Nafta-Press», 2005. – 506 с.

25. Геология Азербайджана. Т. VII. Нефть и газ / ред. Ак.А. Ализаде. – Баку: «Nafta-Press», 2008. – 672 с.
26. Гладенков, Ю.Б. Кайнозой Сахалина и его нефтегазоносность / Ю.Б. Гладенков, О.К. Баженова, В.И. Гречин, Л.С. Маргулис, Б.А. Сальников. – М.: ГЕОС, 2002. – 225 с.
27. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод: пер. с англ. / Дж. Драйвер. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
28. Есиков, А.Д. О генезисе вод грязевых вулканов Юго-Западной Туркмении по данным изотопного состава водорода / А.Д. Есиков, В.Е. Ерохин, Н.С. Черникова, А.Л. Чешко // В кн. «Изотопные исследования природных вод». – М.: Наука, 1979. – С. 70–74.
29. Егизаров, Б.Х. Геологическое строение Аляски и алеутских островов / Б.Х. Егизаров. – Л.: Недра, 1969. – 264 с.
30. Ершов, В.В. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью / В.В. Ершов, Р.Б. Шакиров, А.И. Обжиров // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 2. – С. 256–261.
31. Ершов, В.В. Флюидодинамические процессы в грязевулканических структурах и их связь с региональной сейсмичностью (на примере о-ва Сахалин): дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 25.00.10 / Ершов Валерий Валерьевич. – М., 2013. – 214 с.
32. Ершов, В.В. Первый опыт гидрогеотермических наблюдений на Южно-Сахалинском грязевом вулкане / В.В. Ершов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2016. – № 2. – С. 11–15.
33. Ершов, В.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова / В.В. Ершов, Б.В. Левин // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 471. – № 1. – С. 82–87.
34. Ершов, В.В. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) / В.В. Ершов, О.А. Никитенко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. – 2017. – № 4-1. – С. 110–120.

35. Ершов, В.В. Геохимические аспекты миграции подземных флюидов в грязевых вулканах / В.В. Ершов, О.А. Никитенко, Ю.А. Перстнева // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 5. – С. 52–58.
36. Ершов, В.В. Распределение стабильных изотопов кислорода и водорода в водах грязевых вулканов мира / В.В. Ершов, О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы II Всероссийской конференции с международным участием. Владивосток: Дальнаука. – 2015. – С. 386–389.
37. Ершов, В.В. Литохимическая характеристика сопочной брекчии грязевых вулканов мира / В.В. Ершов, Ю.А. Перстнева // Отечественная геология. – 2018. – № 4. – С. 72–83.
38. Ершов, В.В. К вопросу о геохимических особенностях грязевых вулканов и осадочно-гидротермальных систем / В.В. Ершов, О.А. Никитенко, Ю.А. Перстнева, Д.Д. Бондаренко, Г.В. Устюгов // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов III Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2019. – С. 114.
39. Ершов, В.В. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира / В.В. Ершов, Д.Д. Бондаренко // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2020. – № 3. – С. 23–35.
40. Жарков, Р.В. Дагинское месторождение термоминеральных вод на севере о. Сахалин / Р.В. Жарков // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: Сборник материалов II Сахалинской молодежной научной школы, г. Южно-Сахалинск, 4–10 июня 2007 г. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2008. – С. 285–290.
41. Жарков, Р.В. Современные сведения о состоянии Агневских термальных источников (остров Сахалин) / Р.В. Жарков, ДН. Козлов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2017. – № 1 (191). – С. 5-11.

42. Жарков, Р.В. Современные физико-химические особенности термоминеральных вод Дагинского месторождения (о. Сахалин) / Р.В. Жарков // Мониторинг. Наука и технологии. – 2018. – № 4(37). – С. 35–40.
43. Жарков, Р.В. Амурские термальные источники (остров Сахалин) / Р.В. Жарков, Д.Н. Козлов, О.В. Веселов, В.В. Ершов, Н.С. Сырбу, О.А. Никитенко // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 11–2. – С. 317–322.
44. Жарков, Р.В. Паромайские термальные источники острова Сахалин: современное состояние и перспективы использования / Р.В. Жарков, Д.Н. Козлов, В.В. Ершов, Н.С. Сырбу, О.А. Никитенко, Г.В. Устюгов // Геосистемы переходных зон. – 2019. – Т. 3. – № 4. – С. 428–437.
45. Злобин, Т.К. Строение земной коры, поле тектонических напряжений и грязевой вулканизм Сахалино-Курильского региона / Т.К. Злобин, В.В. Ершов, А.Ю. Полец. – Южно-Сахалинск: СахГУ, 2012. – 176 с.
46. Ильев, А.Я. Извержение Пугачевского грязевого вулкана в 1967 г. / А.Я. Ильев, С.М. Сапрыгин, И.М. Сырык // Известия Сахалинского отдела Географического общества СССР. – 1970. – № 1. – С. 92–99.
47. Косыгин, А.И. Воды грязевых вулканов западной Туркмении. Известия Академии наук СССР. VII серия / А.И. Косыгин // Отделение математических и естественных наук. – 1935. – № 8–9. – С. 1029–1039.
48. Кропоткин, П.Н. Геологическое строение Тихоокеанского подвижного пояса / П.Н. Кропоткин, К.А. Шахварстова. – М.: Наука, 1965. – 369 с.
49. Куришко, В.А. Гидрогеология грязевого вулканизма Керченского полуострова / В.А. Куришко, И.А. Месяц, А.С. Тердовидов // Геологический журнал. – 1968. – Т. 28. – № 1. – С. 49–59.
50. Красинцева, В.В. Гидрогеохимия хлора и брома / В.В. Красинцева. – М.: Наука, 1968. – С. 196 с.
51. Кендалл, М., Стьюарт А. Статистические выводы и связи / М. Кендалл, А. Стьюарт. – М.: Наука, 1973. – 900 с.
52. Краснопевцева, Г.В. Глубинное строение, природа сейсмических границ и эволюция коры Кавказа / Г.В. Краснопевцева, И.А. Резанов, В.И. Шевченко // В кн. «Строение земной коры и верхней мантии по данным сейсмических исследований». – Киев: «Наукова Думка», 1977. – С. 203–216.

53. Каракин, А.В. Геолого-геофизический анализ регионов грязевого вулканизма / А.В. Каракин, С.А. Каракин, Г.Н. Камбарова // Физика Земли. – 2001. – № 8. – С. 76–85.
54. Кузнецов, О.Л. Концепция трещиноватой структуры и флюидного режима в верхней коре / О.Л. Кузнецов, А.В. Каракин // Геоинформатика. – 2002. – № 3. – С. 3–19.
55. Кирюхина, Т.А. Нефтематеринские толщи в юго-западной части Южно-Сахалинского бассейна / Т.А. Кирюхина, С.И. Бордунов, А.А. Соловьева // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2016. – № 6. С. 64–73.
56. Киквадзе, О.Е. Геохимия грязевулканических флюидов Кавказского региона: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Киквадзе Ольга Евгеньевна. – М., 2016. – 183 с.
57. Лагунова, И.А. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов / И.А. Лагунова, С.Д. Гемп // Советская геология. – 1978. – № 8. – С. 108–124.
58. Литология мезозойско-кайнозойского осадочного чехла Мирового океана / ред. П.П. Тимофеев, В.Н. Холодов. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
59. Ломтев, В.Л. К сейсмотектонике Сахалина: новые подходы \ В.Л. Ломтев, О.А. Жердева // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2015. – № 3. – С. 56–68.
60. Лаврушин, В.Ю. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) / В.Ю. Лаврушин, Б.Г. Поляк, Э.М. Прасолов, И.Л. Каменский // Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 6. – С. 625–647.
61. Лаврушин, В.Ю. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) / В.Ю. Лаврушин, А. Корф, А. Deyhle, М.И. Степанец // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 147–182.
62. Лаврушин, В.Ю. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) / В.Ю. Лаврушин, Е.О. Дубинина, А.С. Авдеенко // Литология и полезные ископаемые. – 2005. – № 2. – 143–158.
63. Лаврушин, В.Ю. Изотопно-геохимические особенности грязевых вулканов Восточной Грузии / В.Ю. Лаврушин, Б.Г. Поляк, Б.Г. Покровский, М.Л. Копп,

- Г.И. Буачидзе, И.Л. Каменский // Литология и полезные ископаемые. – 2009. – № 2. – С. 183–197.
64. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / В.Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
65. Лаврушин, В.Ю. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования / В.Ю. Лаврушин, И.С. Гулиев, О.Е. Киквадзе, Ад.А. Алиев, Б.Г. Покровский, Б.Г. Поляк // Литология и полезные ископаемые. – 2015. – № 1. – С. 3–29.
66. Лаврушин, В.Ю. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод / В.Ю. Лаврушин, А.С. Айдаркожина, Э.В. Сокол, Г.А. Челноков, О.Л. Петров // Литология и полезные ископаемые. – 2021. – № 6. – С. 485–512.
67. Меланхолина, Е.Н. Западно-Сахалинский геосинклинальный прогиб и его гомологи в Тихоокеанском поясе / Е.Н. Меланхолина. – М.: Наука, 1973. – 174 с.
68. Мельников, О.А. Структура и геодинамика Хоккайдо-Сахалинской складчатой области / О.А. Мельников. – М.: Наука, 1987. – 96 с.
69. Мельников О.А. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине / О.А. Мельников, А.Я. Ильев // Тихоокеанская геология. – 1989. – № 3. – С. 42–49.
70. Мельников, О.А. О новом активном извержении одного из «грязевых» (газоводолитокластитовых) вулканов на Сахалине и природе грязевого вулканизма / О.А. Мельников, К.Ф. Сергеев, А.В. Рыбин, Р.В. Жарков // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 536–541.
71. Мельников, О.А. Остров Сахалин: его геологическое прошлое, настоящее и вероятное будущее / О.А. Мельников // Вестник Сахалинского музея. – 2010. – № 1(17). – С. 262–273.
72. Мельников, О.А. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований / О.А. Мельников, В.В. Ершов // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 6. – С. 87–93.
73. Мельников, О.А. О динамике и природе Пугачевской группы газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов на Сахалине по данным

- визуальных наблюдений и орографии / О.А. Мельников // Вулканонология и сейсмология. – 2011. – № 6. – С. 47–59.
74. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
75. Носарева, С.П. Формирование и геохимические особенности рассолов Южного Предуралья: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.07 / Носарева Светлана Павловна. – Пермь, 2007. – 166 с.
76. Никитенко О.А. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности / О.А. Никитенко, В.В. Ершов, Б.В. Левин // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 5. – С. 586–589.
77. Никитенко О.А. Глобальные закономерности формирования изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2017. – № 2. – С. 49–60.
78. Никитенко, О.А. Вещественный состав продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана: первый опыт сравнения / О.А. Никитенко, В.В. Ершов, Ю.А. Перстнева, Д.Д. Бондаренко, Э.Э. Балогланов, О.Р. Аббасов // Геосистемы переходных зон. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 346 – 358.
79. Никитенко, О.А. Микроэлементы в грязевулканических водах – экологическая оценка / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Астраханский вестник экологического образования. – 2020а. – № 1(55). – С. 26–30.
80. Никитенко, О.А. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геосистемы переходных зон. – 2020б. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350.
81. Никитенко О.А., Ершов В.В. Возможности гидрогеохимической типизации флюидных систем // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021а. Т. 332. № 8. С. 109-125.
82. Никитенко, О.А. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геохимия. – 2021б. – Т. 66. – № 10. – С. 887–903.
83. Никитенко, О.А. Гидрогеохимические критерии поиска и разработки углеводородных месторождений: обзор, анализ и перспективы использования на

- острове Сахалин / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геосистемы переходных зон. – 2021с. – Т. 5. – № 4. – С. 361–377.
84. Никитенко, О.А. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, δD) сопочных вод в разных регионах мира / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Владивосток: Дальнаука. – 2015. – Т. 2. – С. 249–252.
85. Никитенко, О.А. Первые результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (май-сентябрь 2015 г.) / О.А. Никитенко // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: материалы VI Сахалинской молодежной научной школы. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2016а. – С. 251–254.
86. Никитенко, О.А. Некоторые вопросы кинетики осаждения карбонатных минералов в грязевулканических водах / О.А. Никитенко // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: материалы VI Сахалинской молодежной научной школы. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2016б. С. 255–257.
87. Никитенко, О.А. Гидрогеохимические показатели Южно-Сахалинского грязевого вулкана как индикаторы его активности / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика: материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2017. – С. 162–163.
88. Никитенко О.А. Общие закономерности химического состава вод грязевых вулканов мира / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. – 2018а. – С. 452–455.
89. Никитенко, О.А. Корреляции изотопных и гидрохимических показателей грязевых вулканов: факты и гипотезы / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы III Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Уде: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН. – 2018б. – С. 300–303.
90. Никитенко, О.А. Сравнительная характеристика химического состава вод грязевых вулканов мира / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика:

- Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2019а. – С. 122–124.
91. Никитенко, О.А. Карбонатная система грязевулканических вод на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2019б. – С. 119–120.
 92. Никитенко, О.А. Геохимические особенности грязевулканических вод в разных тектонических обстановках / О.А. Никитенко // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов III Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2020а. – С. 118.
 93. Никитенко, О.А. Гидрогеохимическая характеристика грязевых вулканов острова Сахалин / О.А. Никитенко // Проблемы освоения недр: труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. – Томск: НИ ТПУ. – 2020с. – С. 378–380.
 94. Никитенко, О.А. Применение гидрогеохимических геотермометров для оценки глубин залегания грязевулканических очагов / О.А. Никитенко // Проблемы освоения недр: труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. – Томск: НИ ТПУ. – 2020в. – С. 380–382.
 95. Никитенко О.А. Гидрогеохимические особенности разных типов флюидных систем / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: ГИН СО РАН. – 2020d. – С. 80–83.
 96. Никитенко, О.А. Закономерности распределения микрокомпонентов в грязевулканических водах / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: ГИН СО РАН. – 2020е. – С. 84–87.
 97. Никитенко, О.А. Поиск гидрогеохимических признаков генетической связи грязевого вулканизма с нефтегазовыми месторождениями / О.А. Никитенко,

- В.В. Ершов // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2021d. – С. 133.
98. Никитенко О.А. Геотермические условия и глубины образования очагов грязевых вулканов / О.А. Никитенко // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: XI Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции с международным участием. – Хабаровск: ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН. – 2021. – С. 163–165.
99. Очерк строения и развития Алеутско-Аляскинской тектонической зоны / Ю.М. Пущаровский // В кн. «Кайнозойские складчатые зоны севера Тихоокеанского кольца». – М.: Издательство Академии наук СССР, 1963. – С. 28–54.
100. Поляк, Б.Г. Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры / Б.Г. Поляк. – М.: Наука, 1988. – 192 с.
101. Порошин, В.Д. Методы обработки и интерпретации гидрогеохимических данных при контроле разработки нефтяных месторождений / Порошин В.Д., Муляк В.В. – М.: Недра, 2004. – 220 с.
102. Раджабов, М.М. Волновые поля и глубинное строение Кавказа по сейсмическим данным / М.М. Раджабов, И.Б. Осипова, К.Х. Арменакян, М.С. Иоселиани и др. // В кн. «Геофизические поля и строение земной коры Закавказья». – М.: Наука, 1985. – С. 5–33.
103. Расписание погоды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tr5.ru>.
104. Сырык, И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор / И.М. Сырык. – М.: Наука, 1968. – 248 с.
105. Смирнов, С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов / С.И. Смирнов. – М.: Недра, 1974. – 264 с.
106. Селецкий, Ю.Б. Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод / Ю.Б. Селецкий // Водные ресурсы. – 1978. – № 3. – С. 148–152.
107. Селецкий, Ю.Б. Дейтерий и кислород-18 в глубоких подземных водах Западно-Туркменского артезианского бассейна / Ю.Б. Селецкий, Р.И. Плотникова, А.В. Якубовский, Н.В. Исаев // Советская геология. – 1984. – № 3. – С. 89–95.

108. Селецкий, Ю.Б. Фильтрационные среды и предельные концентрации кислорода-18 в глубоких подземных водах / Ю.Б. Селецкий // Водные ресурсы. – 1987. – № 4. – С. 169–171.
109. Селецкий, Ю.Б. Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов / Ю.Б. Селецкий // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1991. – № 5. – С. 133–138.
110. Сорочинская, А.В. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин / А.В. Сорочинская, Р.Б. Шакиров, А.И. Обжиров, Н.В. Зарубина, А.А. Карабцов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2008. – № 4. – С. 58-65.
111. Сорочинская, А.В. Грязевые вулканы о. Сахалин (газогеохимия и минералогия) / А.В. Сорочинская, Р.Б. Шакиров, А.И. Обжиров // Региональные проблемы. – 2009. – № 11. – С. 39-44.
112. Сердюков, А.С. Исследование глубинного строения южной части Сахалина методом сейсмотомографии / А.С. Сердюков, А.А. Татурова, И.Ю. Кулаков, А.В. Коновалов, В.И. Михайлов, Д.А. Сафонов, А.А. Дучков, А.А. Никитин // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 1. – С. 43–50.
113. Сахаров, В.А. Дагинское месторождение термальных минеральных вод. Условия формирования, современное состояние, перспективы использования (Сахалинская область) / В.А. Сахаров, В.В. Ильин, О.А. Морозова, Е.Н. Выпряхкин, Кен Хи И, И.В. Гоголева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 1. – С. 13–26.
114. Тверитинова, Т.Ю. Структурная позиция и особенности строения и формирования грязевого вулкана Горы Карабетова / Т.Ю. Тверитинова, А.Л. Собисевич, Л.Е. Собисевич, Д.В. Лиходеев // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2015. – № 2. – С. 106–122.
115. Устюгов, Г.В. Извержения грязевых вулканов Азербайджана и их корреляция с сильными землетрясениями / Г. В. Устюгов, В. В. Ершов // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2019. – № 4. – С. 6–13.
116. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / ред. Н.Б. Дортман. – М.: Недра, 1984. – 455 с.

117. Федоров, Ю.А. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод и литологический состав коллекторов (на примере Северного Кавказа) / Ю.А. Федоров // Геохимия. – 1989. – № 9. – С. 1359–1363.
118. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы Земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
119. Фейзулаев, А.А. О роли давления в термokatалитических процессах в осадочном комплексе Южно-Каспийского бассейна / А.А. Фейзулаев // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 2. – С. 262–270.
120. Фролов Е.Н. Сульфатредуцирующие прокариоты кислых термальных источников полуострова Камчатка: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.03. / Фролов Евгений Николаевич. – Москва, 2017. – 142 с.
121. Холлендер, М. Непараметрические методы статистики / М. Холлендер, Д. Вулф. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 518 с.
122. Хаин, В.Е. Тектоника континентов и океанов / В.Е. Хаин. – М.: Научный мир, 2001. – 606 с.
123. Холодов, В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования / В.Н. Холодов // Литология и полезные ископаемые. – 2002. – № 4. – С. 339–358.
124. Холодов, В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана / В.Н. Холодов. – 2012. – № 4. – С. 5–27.
125. Холодов, В.Н. Термобарические обстановки глубин осадочно-порodных бассейнов и их флюидодинамика. Сообщение 2. Сверхвысокие давления и грязевые вулканы / В.Н. Холодов // Литология и полезные ископаемые. – 2019. – № 1. – С. 44–59.
126. Харахинов, В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона / В.В. Харахинов. – М.: Научный мир, 2010. – 276 с.
127. Харахинов, В.В. Возможности открытия новых месторождений углеводородов на шельфах Сахалина и Западной Камчатки / В.В. Харахинов, Д.А. Астафьев, М.А. Калита, О.А. Корчагин, В.А. Игнатова, Л.А. Наумова // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2015. – № 2(22). – С. 21–35.
128. Цитенко, Н.Д. Грязевые вулканы в Дагинском районе о. Сахалина / Н.Д. Цитенко // Труды ВНИГРИ. – 1. 61а. – Вып. 181. – С. 171–175.

129. Цитенко, Н.Д. Воды Дагинских горячих ключей на о. Сахалине (к вопросу о формировании химического состава хлоркальциевых вод) / Н.Д. Цитенко // Труды ВНИГРИ. – 1961b. – Вып. 181. – С. 203–212.
130. Чернышевская, З.А. О грязевых вулканах в южной части Сахалина // Труды СахКНИИ СО АН СССР. – 1958. – Вып. 6. – С. 118–130.
131. Челноков, Г.А. Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома / Г.А. Челноков, Р.В. Жарков, И.В. Брагин, О.В. Веселов, Н.А. Харитонова, Р.Б. Шакиров // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 5. – С. 81–95.
132. Челноков, Г.А. Геохимия минеральных вод и гидрогенных отложений Антоновского сероводородного минерального источника (о. Сахалин) / Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова, К.Ю. Бушкарева, В.Ю. Лаврушин, Р.В. Жарков, Б.И. Челнокова, А.А. Карабцов // Тихоокеанская геология. – 2020. – Т. 39. – № 6. – С. 98–113.
133. Шилов, В.Н. Извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана весной 1959 г. / В.Н. Шилов, М.А. Захарова, А.Я. Ильев, А.В. Подзоров // Труды СахКНИИ СО АН СССР. – 1961. – № 10. С. – 83–99.
134. Штейн, М.А. Определение параметров и глубин залегания термальных подземных вод / М.А. Штейн // Труды СахКНИИ. – 1962. – № 12. – С. 162–165.
135. Шарданов, А.К. О корнях грязевых вулканов Таманского полуострова / А.К. Шарданов, В.Т. Малышек, В.П. Пекло // В кн. «Геологический сборник». – М.: Недра, 1962. – С. 53–66.
136. Шнюков, Е.Ф. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области / Е.Ф. Шнюков, Ю.В. Соболевский, Г.И. Гнатенко, П.И. Науменко, В.А. Кутний. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 148 с.
137. Шварцев, С.Л. Общая гидрогеология / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 423 с.
138. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Копылова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
139. Шакиров, Р.Б. Изотопно-геохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря /

- Р.Б. Шакиров, Н.С. Сырбу, А.И. Обжиров // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2012. – № 2. – Вып. 20. – С. 100–113.
140. Щукарев, С.А. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения / С.А. Щукарев // Труды Государственного центрального института курортологии. – 1934. – № 5. – С. 159–167.
141. Шестакова, А.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы / А.В. Шестакова, Н.В. Гусева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 25–36.
142. Эфендиева, Ф.М. Метод трансдермального применения сухой сопочной грязи в практике внекурортного грязелечения / Ф.М. Эфендиева, А.А. Алиев, Ф.К. Балакишиева, Н.Н. Набиев, М.М. Салманов // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. – 2013. – № 5. – С. 23–27.
143. Якубов, А.А. Грязевые вулканы / А.А. Якубов, Ад.А. Алиев. – М.: Знание, 1978. – 56 с.
144. Якубов, А.А. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью / А.А. Якубов, Б.В. Григорьянц, Ад.А. Алиев, А.Д. Бабазаде, М.М. Велиев, Я.А. Гаджиев, И.Г. Гусейнзаде, А.Я. Кабулова, Н.С. Кастрюлин, Ф.А. Матанов, М.Г. Мустафаев, Р.Р. Рахманов, О.Б. Сафарова, А.Г. Сеидов. – Баку: ЭЛМ, 1980. – 167 с.
145. Alcalá, F.J. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal / F.J. Alcalá, E. Custodio // Journal of Hydrology. – 2008. – V. 359. № 1–2. – P. 189–207.
146. Bottinga, Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor / Y. Bottinga // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1969. – V. 33. – № 1. – P. 49–64.
147. Badve, R.M. On the age of the ejected material from the mud volcano of Baratang Island, Andaman / R.M. Badve, M.A. Ghare, C. Rajshekhar // Current Science. – 1984. – V. 53. – P. 814–816.
148. Bennett, M. Facies architecture within a regional glaciolacustrine basin: Copper River, Alaska / M. Bennett, D. Huddart, G. Thomas // Quaternary Science Reviews. – 2002. – № 21. – С. 2237–2279.

149. Bonini, M. Mud volcano eruptions and earthquakes in the Northern Apennines and Sicily, Italy / M. Bonini // *Tectonophysics*. – 2009. – V. 474. – № 3–4. – P. 723–735.
150. Clayton, R.N. Oxygen-isotope fractionations between calcium carbonate and water / R.N. Clayton // *Journal of Chemical Physics*. – 1961. – V. 34. – P. 724–726.
151. Capozzi, R. Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted normal faults / R. Capozzi, V. Picotti // *Terra Nova*. – 2002. – V. 14. – № 5. – P. 363–370.
152. Chen, W.-T. Effect of pH on Boron Adsorption-Desorption Hysteresis of Soils / W.-T. Chen, S.-B. Ho, D.-Y. Lee // *Soil Science*. – 2009. – V. 174. – № 6. – P. 330–338.
153. Chao, H.C. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions / H.C. Chao, C.F. You, H.C. Liu, C.H. Chung // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V. 114. – P. 29–51.
154. Chelnokov, G.A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) / G.A. Chelnokov, I.V. Bragin, N.A. Kharitonova // *Journal of Hydrology*. – 2018. – № 559. – P. 942–953.
155. Dia, A.N. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? / A.N. Dia, M. Castrec-Rouelle, J. Boulegue, P. Comeau // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – V. 63. – № 7–8. – P. 1023–1038.
156. Dimitrov, L.I. Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments / L.I. Dimitrov // *Earth-Science Reviews*. – 2002. – V. 59 – № 1–4. – P. 49–76.
157. Deville, E. Cyclic activity of mud volcanoes: Evidences from Trinidad (SE Caribbean) / E. Deville, S.-H. Guerlais // *Marine and Petroleum Geology*. – 2009. – V. 26. – P. 1681–1691.
158. Davies, J.H. Global map of solid Earth surface heat flow / J.H. Davies // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2013. – V. 11. – № 10. – P. 4608–4622.
159. Derakhshan-Nejad, Z. Potential CO₂ intrusion in near-surface environments: a review of current research approaches to geochemical processes / Z. Derakhshan-Nejad, J. Sun, S. Yun, G. Lee // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2019. – V. 41. – P. 2339–2364.
160. Etiope, G. Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): Origin, post-genetic alterations and CH₄–CO₂ fluxes / G. Etiope, R. Nakada, K. Tanaka, N. Yoshida // *Applied Geochemistry*. – 2011a. – V. 26. – P. 348–359.

161. Etiope, G. Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from the Homorod seep (Romania) / G. Etiope, C.L. Baciuc, M. Schoell // *Chemical Geology*. – 2011b. – V. 280. – P. 89–96.
162. Ershov, V.V. On the problem of geochemical signatures of mud volcanoes and sediment-hosted hydrothermal systems / V.V. Ershov, O.A. Nikitenko, Y.A. Perstneva, D.D. Bondarenko, G.V. Ustyugov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – 012020 (7 p.).
163. Fournier, R.O. An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters / R.O. Fournier, A.H. Truesdell // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1973. – V. 37. – № 5. – P. 1255–1275.
164. Fournier, R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems / R.O. Fournier // *Geothermics*. – 1977. – V. 5. – P. 41–50.
165. Fournier, F. Neogene strike-slip faulting in Sakhalin and the Japan Sea opening / F. Fournier, L. Jolivet, P. Huchon, K.F. Sergeev, L.S. Ocorbin // *Journal of Geophysical Research*. – 1994. – V. 99. – № B2. – P. 2701–2725.
166. Fournier, R.O. A magnesium correction for the Na-K-Ca geothermometer / R.O. Fournier, R.W. Potter // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1979. – V. 43. – № 9. – P. 1543–1550.
167. Fouillac, C. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs / C. Fouillac, G. Michard // *Geothermics*. – 1981. – V. 10. – P. 55–70.
168. Freed, R.L. Variability in temperature of the smectite-illite reaction in Gulf Coast sediments / R.L. Freed, D.R. Peacor // *Clay Minerals*. – 1989. – V. 24. – № 2. – P. 171–180.
169. Fotoohi, S. Investigating morphological characteristics and chemical composition of Naftlige mud volcano in Golestan province, eastern part of the Caspian Sea / S. Fotoohi, H. Negaresh // *Geografiska Annaler. Series A: Physical Geography*. – 2016. – V. 98. – P. 207–219.
170. Giggenbach, W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers / W.F. Giggenbach // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – № 12. – P. 2749–2765.
171. Goldberg, S. Reactions of boron with soils / S. Goldberg // *Plant and Soil*. – 1997. – V. 193. – № 1–2. – P. 35–48.

172. Gahalaut, V.K. Slow rupture in Andaman during 2004 Sumatra-Andaman earthquake: a probable consequence of subduction of 90 E ridge / V.K. Gahalaut, C. Subrahmanyam, B. Kundu, J.K. Catherine, A. Ambikapathy // *Geophysical Journal International*. – 2010. – V. 180. – P. 1181–1186.
173. Gaus I. Role and impact of CO₂–rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks / I. Gaus // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2010. – V. 4. – P. 73–89.
174. Gupta, P.K. Leakage of CO₂ from geological storage and its impacts on fresh soil–water systems: a review / P.K. Gupta, B. Yadav // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 27. – P. 12995–13018.
175. Ghassemi, M.R. Geology and geomorphology of Turkmenistan: A review / M.R. Ghassemi, E. Garzanti // *Geopersia*. – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 125–140.
176. Hitchon, B. Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin – I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen / B. Hitchon, I. Fridman // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1969. – V.33. – P. 1321–1349.
177. Hyeong, K. Hydrogen isotope fractionation factor for mixed-layer illite/smectite at 60° to 150°C: New data from the northeast Texas Gulf Coast / K. Hyeong, R.M. Capuano // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68. – № 7. – P. 1529–1543.
178. Haese, R.R. Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin / R.R. Haese, C. Hensen, G.J. de Lange // *Marine Geology*. – 2006. – V. 225. – № 14. – P. 191–208.
179. Hensen, C. Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica – A window to the subducting slab / C. Hensen, K. Wallmann, M. Schmidt, C.R. Ranero, E. Suess // *Geology*. – 2004. – V. 32. – № 3. – P. 201–204.
180. Hensen, C. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz – indications for hydrothermal imprint / C. Hensen, M. Nuzzo, E. Hornibrook, L.M. Pinheiro, B. Bock, V.H. Magalhães, W. Brückmann // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – № 5. – P. 1232–1248.
181. Hamada, Y. Geologic structure and geochemistry of Taiwanese mud volcanoes / Y. Hamada, K. Tanaka, Y. Miyata // *Journal of Geography*. – 2009. – V. 118. – № 3. – P. 408–423.

182. Hüpers, A. Effect of smectite dehydration on pore water geochemistry in the shallow subduction zone: An experimental approach / A. Hüpers, A.J. Kopf // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2012. – V. 13. – № 1. – 16 p.
183. Inan, S. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: an organic geochemical and basin modelling study / S. Inan, N.M. Yalcin, I.S. Guliyev, K. Kuliev, A.A. Feizullayev // *Marine and Petroleum Geology*. – 1997. – V. 14(7/8). – P. 731–762.
184. Kharaka, Y.K. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins / Y.K. Kharaka, R.H. Mariner // *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. – New York: Springer. – 1989. – P. 99–117.
185. Kharaka, Y. K. Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana / Y.K. Kharaka, J.J. Thordsen, E. Kakouros, G. Ambats, W.N. Herkelrath, S.R. Beers, J.T. Birkholzer, J.A. Apps, N.F. Spycher, L. Zheng, R.C. Trautz, H.W. Rauch, K.S. Gullickson // *Environmental Earth Sciences*. – 2010. – V. 60. – P. 273–284.
186. Kharaka, Y.K. *Treatise on Geochemistry* / Y.K. Kharaka, J.S. Hanor // *Deep Fluids in Sedimentary Basins*. – Oxford: Elsevier Ltd. – 2014. – P. 471–515.
187. Kopf, A. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling / A. Kopf, A. Deyhle // *Chemical Geology*. – 2002. – V. 192. – № 3–4. – P. 195–210.
188. Knittel, K. Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process / K. Knittel, A. Boetius // *Annual Review of Microbiology*. – 2009. – V. 63. – № 1. – P. 311–334.
189. Karolyte, R. The influence of oxygen isotope exchange between CO₂ and H₂O in natural CO₂-rich spring waters: Implications for geothermometry / R. Karolyte, S. Serno, G. Johnson, S. M.V. Gilfillan // *Applied Geochemistry*. – 2017. – № 84. – P. 173–186.
190. Kikvadze, O.E. Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus / O.E. Kikvadze, V.Yu. Lavrushin, B.G. Pokrovskii, B.G. Polyak // *Geofluids*. – 2010. – V. 10. – P. 486–496.

191. Kikvadze, O.E. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region / O.E. Kikvadze, V. Yu. Lavrushin, B.G. Polyak // *Frontiers of Earth Science*. – 2020. – V. 14. – P. 738–757.
192. Köster, M.H. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits / M.H. Köster, L.B. Williams P., Kudejova, H.A. Gilg // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 510. – P. 166–187.
193. Land, L.S. Origin of saline formation waters, Cenozoic Section, Gulf of Mexico sedimentary basin / L.S. Land, G.L. Macpherson // *AAPG Bulletin*. – 1992. – V. 76. – № 9. – 1344–1362.
194. Ling, H.Y. Cretaceous and middle Eocene radiolaria from ejected sediments of mud volcanoes of Baratang Island in Andaman Sea of the northeastern Indian Ocean // H.Y. Ling, V. Sharma, S. Singh, D. Mazumdar, A.K. Mahapatra // *Journal of Geological Society of India*. – 1995. – V. 45. – P. 463–469.
195. Liu, C.S. Structural features off southwestern Taiwan / C.S. Liu, I.L. Huang, L.S. Teng // *Marine Geology*. – 1997. – V. 137. – P. 305–319.
196. Liu, C.C. Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water-sediment interaction and groundwater arsenic enrichment / C.C. Liu, J.S. Jean, B. Nath, M.K. Lee, L.I. Hor, K.H. Lin, J.P. Maity // *Applied Geochemistry*. – 2009. – V. 24. – № 9. – P. 1793–1802.
197. Lin, Z. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea / Z. Lin, X. Sun, H. Strauss, Y. Lu, J. Gong, L. Xu, H. Lu, B.M.A. Teichert, J. Peckmann // *Geochimica et Cosmochimica acta*. – 2017. – V. 211. – P. 153–173.
198. Motyka, R.J. Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes in the Copper River basin, Alaska / R.J. Motyka, R.J. Pobeda, A. Jeffrey // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – V. 53. № – 1. – P. 29–41.
199. Minissale, A. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications / A. Minissale, G. Magro, G. Martinelli, O. Vaselli, G.F. Tassi // *Tectonophysics*. – 2000. – V. 319. – № 3. – P. 199–222.

200. McKinley, J.M. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis / J.M. McKinley, R.H. Worden, A.H. Ruffell // *Clay Mineral Cements in Sandstones*. – 2003. – V. 34. – P. 109–128.
201. Mukhtarov, A.S. Temperature evolution in the Lokbatan mud volcano crater (Azerbaijan) after the eruption of 25 October 2001 / A.S. Mukhtarov, F.A. Kadirov, I.S. Guliyev, A. Feyzullayev, I. Lerche // *Energy Exploration & Exploitation*. – 2003. – V. 21. – № 3. – P. 187–207.
202. Martinelli, G. Mud volcanoes of Italy / G. Martinelli, A. Judd // *Geological Journal*. – 2004. – V. 39. – № 1. – P. 49–61.
203. Mellors, R. Correlations between earthquakes and large mud volcano eruptions / R. Mellors, D. Kilb, A. Aliyev, A. Gasanov, G. Yetirmishli, G. Yetirmishli // *Journal of Geophysical Research*. – 2007. – V. 112. – B04304 (11 p.).
204. Manga, M. Earthquake triggering of mud volcanoes / M. Manga, M. Brumm, M.L. Rudolph // *Marine and Petroleum Geology*. – 2009. – V. 26. – P. 1785–1798.
205. Mazzini, A. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan / A. Mazzini, H. Svensen, S. Planke, I. Guliyev, G.G. Akhmanov, T. Fallik, D. Banks // *Marine and Petroleum Geology*. – 2009. – V. 26. – № 9. – P. 1704–1715.
206. Mazzini, A. Mud volcanism: An updated review / A. Mazzini, G. Etiope // *Earth-Science Reviews*. – 2017. – V. 168. – P. 81–112.
207. Madonia, P. Geomorphological and geochemical characterization of the 11 August 2008 mud volcano eruption at S. Barbara village (Sicily, Italy) and its possible relationship with seismic activity / P. Madonia, F. Grassa, M. Cangemi, C. Musumeci // *Natural Hazards and Earth System Sciences*. – 2011. – V. 11. – № 5. – P. 1545–1557.
208. Milkov, A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs / A.V. Milkov // *Org. Geochem.* – 2011. – V. 42. – № 2. – P. 184–207.
209. Maignien, L. Anaerobic oxidation of methane in hypersaline cold seep sediments / L. Maignien, R.J. Parkes, B. Cragg, H. Niemann, K. Knittel, S. Coulon, A. Akhmetzhanov, N. Boon // *FEMS Microbiology Ecology*. – 2013. – V. 83. – № 1. P. 214–231.

210. Nakada, R. A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China / R. Nakada, Y. Takahashi, U. Tsunogai, G. Zheng, H. Shimizu, K.H Hattori // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V. 26. – № 7. – P.1065–1076.
211. Nikitenko, O.A. Search for hydrogeochemical indicators of the genetic relation between mud volcanism and oil and gas fields / O.A. Nikitenko, V.V. Ershov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2021. – V. 946. – 012029 (6 p.).
212. O'Neil, J.R. Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water / J.R. O'Neil, Y.K. Kharaka // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1976. – V. 40. – № 2. – P. 241–246.
213. Oppo, D. Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan / D. Oppo, R. Capozzi, A. Nigarov, P. Esenov // *Marine and Petroleum Geology*. – 2014. – V. 57. – P. 122–134.
214. Pytte, A.M. The Thermal Transformation of Smectite to Illite / A.M. Pytte, R.C. Reynolds // *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. – New York: Springer-Verlag. – 1989. – P. 133–140.
215. Pepper, A.S. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen / A.S. Pepper, P.J. Corvi // *Marine and Petroleum Geology*. – 1995. – V. 12. – № 3. – P. 29–319.
216. Pennisi, M. Mineralogy and boron geochemistry of mud volcanoes from Northern Apennines (Italy) / M. Pennisi, S. Battaglia, G. Martinelli // *Mineralogical Magazine*. – 2013. – V. 77. – P. 1947.
217. Palano, M. On the present-day crustal stress, strain-rate fields and mantle anisotropy pattern of Italy / M. Palano // *Geophysical Journal International*. – 2015. – V. 200. – P. 969–985.
218. Procesi, M. Sediment-hosted geothermal systems: Review and first global mapping / M. Procesi, G. Ciotoli, A. Mazzini, G. Etiope // *Earth-Science Reviews*. – 2019. – V. 192. – P. 529–544.
219. Ray, S.J. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs / S.J. Ray, A. Kumar, A.K. Sudheer, R.D. Deshpande, D.K. Rao, D.J. Patil, N. Awasthi, R. Bhutani, R. Bhushan, A.M. Dayal // *Chemical Geology*. – 2013. – V. 347. – P. 102–113.

220. Ren, G. Electron acceptors for anaerobic oxidation of methane drive microbial community structure and diversity in mud volcanoes / G. Ren, A. Ma, Y. Zhang, Y. Deng, G. Zheng, X. Zhuang, G. Zhuang, D. Fortin // *Environmental Microbiology*. – 2018. – V. 20. – № 7. – P. 2370–2385.
221. Rillard, J. Behavior of rare earth elements in an aquifer perturbed by CO₂ injection: Environmental implications / J. Rillard, O. Pourret, P. Censi, C. Inguaggiato, P. Zuddas, P. Toulhoat, P. Gombert, L. Brusca // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 687. – P. 978–990.
222. Rodríguez-Zurrunero, A. Along-strike segmentation in the northern Caribbean plate boundary zone (Hispaniola sector): Tectonic implications / A. Rodríguez-Zurrunero, J.L. Granja-Bruña, A. Muñoz-Martína, S. Leroy, U. ten Brink, J.M. Gorosabel-Araus, L. Gómez de la Peña, M. Druet, A. Carbó-Gorosabel // *Tectonophysics*. – 2020. – V. 776. – P. 228322 (35 p.).
223. Savin, S.M. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals / S.M. Savin, S. Epstein // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1970. – V. 34. – № 1. – P. 25–42.
224. Suppe, J. A retrodeformable cross section of northern Taiwan / J. Suppe // *Proceedings of Geological Society of China*. – 1980. – V. 23. – P. 46–55.
225. Shinya T. Origin of materials erupting from mud volcano in Tokamachi City, Niigata Prefecture, Central Japan / T. Shinya, K. Tanaka // *Journal of Geography*. – 2009. – V. 118. – № 3. – P. 340–349.
226. Szabó, Z. Experimental-modelling geochemical study of potential CCS caprocks in brine and CO₂-saturated brine / Z. Szabó, H. Hellevang, C. Király, E. Sendula, P. Kónya, G. Falus, S. Török, C. Szabó // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2016. – V. 44. – P. 262–275.
227. Sendula, E. Experimental Study of CO₂-saturated Water – Illite/Kaolinite/Montmorillonite System at 70–80 °C, 100–105 Bar / E. Sendula, M. Páles, B.P. Szabó, B. Udvardi, I. Kovács, P. Kónya, A. Freiler, A. Besnyi, C. Király, E. Székely, C. Szabó, G. Falus // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 114. – P. 4934–4947.
228. Strydom, J. Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ evolution in seawater expelled during the compaction of MX-80 smectite / J. Strydom, H. Eggenkamp, J. Sterpenich, P. Agrinier, A. Richard, D.

- Grgic, P. Gaire, Mosser-Ruck R., E.C. Gaucher // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 98. – 12022 (6 p.).
229. Sokol, E.V. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone / E.V. Sokol, S.N. Kokh, O.A. Kozmenko, V.Yu. Lavrushin, E.V. Belogub, P.V. Khvorov, O.E. Kikvadze // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 525. – P. 58–81.
230. Sokol, E.V. Ge-Hg-Rich Sphalerite and Pb, Sb, As, Hg, and Ag Sulfide Assemblages in Mud Volcanoes of Sakhalin Island, Russia: An Insight into Possible Origin / E.V. Sokol, S.N. Kokh, A.V. Nekipelova, A. Abersteiner, Y.V. Seryotkin, V.V. Ershov, O.A. Nikitenko, A.S. Deviatiiarova // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – 1186 (47 p.).
231. Srivastava, D.K. Sequence stratigraphy of the Andaman Basin, northern Indian Ocean / D.K. Srivastava, A. Dave, V. Dangwal // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – V. 133. – 105298 (17 p.).
232. Shvartsev, S.L. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China / S.L. Shvartsev, Z. Sun, S.V. Borzenko, B. Gao, O.G. Tokarenko, E.V. Zippa // *Applied Geochemistry*. – 2018. – V. 96. – P. 113–130.
233. Teng, L.S. Geotectonic evolution of late Cenozoic arc-continent collision in Taiwan / L.S. Teng // *Tectonophysics*. – 1990. – V. 193. – № 1–4. – P. 57–76.
234. Tomaru, H. Origin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ¹²⁹I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins / H. Tomaru, Z. Lu, U. Fehn, Y. Muramatsu // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 264. – P. 221–231.
235. Tremosa, J. Overpressure generation by smectite dehydration in sedimentary basins constrained by salinity dilution and stable isotopes / E.C. Gaucher, H. Gailhanou // *Applied Geochemistry*. – 2021. – V. 131. – 105035 (10 p.).
236. Whiticar, M.J. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence / M.J. Whiticar, M. Schoell // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – V. 50. – P. 693–709.
237. Wei, S.S. Along-strike variations in intermediate-depth seismicity and arc magmatism along the Alaska Peninsula / S.S. Wei, P. Ruprecht, S.L. Gable, E.G. Huggins, N. Ruppert, L. Gao, H. Zhang // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2021. – V. 563. – 116878 (13 p.).

238. Von Rad, U. Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan / U. Von Rad, H. Rosch, H. Berner, M. Geyh, V. Marchig, H. Schulz // *Marine Geology*. – 1996. – V. 136. – P. 55–77.
239. Wrede, C. Aerobic and anaerobic methane oxidation in terrestrial mud volcanoes in the Northern Apennines / C. Wrede, S. Brady, S. Rockstroh, A. Dreier, S. Kokoschka, S.M. Heinzemann, C. Heller, J. Reitner, M. Taviani, R. Daniel, M. Hoppert // *Sedimentary Geology*. – 2012. – V. 263–264. – P. 210–219.
240. Wang, G. CARIB18: A Stable Geodetic Reference Frame for Geological Hazard Monitoring in the Caribbean Region / G. Wang, H. Liu, G.S. Mattioli, M.M. Miller, K. Feaux, J. Braun // *Remote Sensing*. – 2019. – V. 11. – 680 (29 p.).
241. You, C.F. Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. / A.J. Spivack, J.M. Gieskes, R. Rosenbauer, J.L. Bischoff // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – № 12. – P. 2435–2442.
242. You, C.F. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism / C.F. You, J.M. Gieskes, T. Lee, T.F. Yui, H.W. Chen // *Applied Geochemistry*. – 2004. – V. 19. – № 5. – P. 695–707.
243. Zheng, G.D. Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, Northwest China / G.D. Zheng, B.H. Fu, Y. Takahashi, A. Kuno, M. Matsuo, J.D. Zhang // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2010. – V. 39. – P. 713–723.
244. Zabanbark, A. Structural Features and Oil-and-Gas Bearing of the Caribbean Region / A. Zabanbark, L.I. Lobkovsky // *Oceanology*. – 2017. – V. 57. – № 5. – P. 723–737.
245. Zhao, D. Seismic structure and subduction dynamics of the western Japan arc / D. Zhao, J. Wang, Z. Huang, X. Liu // *Tectonophysics*. – 2021. – V. 802. – 228743 (17 p.).