

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОПОЧНЫХ ВОД (НА ПРИМЕРЕ ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА)

В.В. Еришов

ФГБУН Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки 1Б, г. Южно-Сахалинск, 693022;
e-mail: valery_ershov@mail.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2016 г.

Рассматриваются результаты гидрогеохимических наблюдений, проведенных на Южно-Сахалинском грязевом вулкане в 2010–2014 гг. Химический анализ проб сопочных вод выполнялся в разных аналитических центрах, что является аналогом распространенной ситуации, когда гидрохимические данные по вулкану получены разными исследователями. Показано, что химический состав сопочных вод относительно стабилен во времени и в пространстве (в разных грифонах вулкана), что позволяет определить характерный диапазон значений гидрохимических показателей. Значения коэффициента вариации для концентрации Na, Mg, Ca, K и HCO_3 находятся преимущественно в диапазоне от 10 до 30 % для каждого года наблюдений. Однако измеренные концентрации для отдельных проб могут сильно отличаться друг от друга. Этот естественный разброс значений достаточен для возможных ошибок при интерпретации гидрохимических данных. Показано также, что необходимо учитывать специфику сопочных вод как объекта химико-аналитических исследований.

Ключевые слова: грязевой вулкан, сопочные воды, химический состав, изменчивость, мониторинг, грифонная деятельность, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы – это природные флюидодинамические системы, в которых по разломным зонам земной коры происходит интенсивный перенос энергии и вещества из недр Земли на ее поверхность. Многие аспекты грязевого вулканизма – генезис, механизм деятельности, связь с другими природными процессами и явлениями – пока не получили должного объяснения, оставаясь на уровне разного рода предположений и допущений. Сопочные воды, являющиеся одним из компонентов продуктов грязевулканической деятельности, представляют собой разновидность подземных вод, и в таком контексте грязевой вулканизм будет рассматриваться в данной работе.

Изучение химического состава подземных вод является неотъемлемой частью гидрогеологических изысканий и позволяет решать ряд важных вопросов. Например, по концентрациям щелочных металлов (Li, Rb, Cs) и их соотношению между собой можно диагностировать вклад мантийного флюида в питание

термальных источников [2]. Для определения эндогенного компонента в подземных водах предлагается использовать также отношение В/Br [7]. В работе [3] предпринята попытка выделить геохимические ассоциации, которые позволяют маркировать активные разломы. Генетическое значение имеют и другие соотношения компонентов подземных вод, традиционно используемые в гидрогеологической практике (Na/Cl, Cl/Br и др.). В связи с этим важно как можно более точно знать химический состав подземных вод.

Гидрохимические исследования грязевых вулканов в различных регионах мира проводятся для решения аналогичных задач – определения источников грязевулканического вещества и условий его миграции на поверхность. При этом для таких исследований характерно проведение разовых/единичных опробований – единственного за все время отбора небольшого количества проб с одного грязевого вулкана. В случае же повторных опробований интервал времени между отборами проб зачастую составляет десятки лет. В то же время, использование генетических коэффициентов предполагает представительность этих

проб, что может быть реализовано только при условии однородности и постоянства химического состава сопочных вод.

Имеются литературные данные, что в пределах одного и того же грязевого вулкана грифоны/сальзы могут выносить на поверхность воды разного класса и типа [20, 21, 25–28]. В работе [1] в качестве примера приводится грязевой вулкан Хамамдаг (Прикуринская область, Азербайджан), где встречаются все четыре генетических типа вод (по классификации В.А. Сулина) – гидрокарбонатно-натриевый, сульфатно-натриевый, хлоридно-кальциевый и хлоридно-магниевый. Эти особенности принято объяснять залеганием корней грифонов в разных стратиграфических горизонтах, то есть наличием в пределах одного вулкана нескольких изолированных подводящих каналов и нескольких питающих резервуаров на разных глубинах.

Логично предположить, что химический состав сопочных вод может изменяться и во времени – хотя бы в силу явно выраженной цикличности/периодичности грязевулканической деятельности. Например, в работе [19] отмечается, что во время извержений Пугачевского грязевого вулкана (о-в Сахалин) минерализация вод достигает 3.6 г/л, тогда как выделяемая из грифонов вода в период покоя вулкана имеет минерализацию в пределах 340–840 мг/л. В работах [1, 20] указано, что в периоды спокойной деятельности влияние грязевулканических очагов ослабевает – воды поступают в основном из горизонтов верхнего структурного этажа. При активизации грязевулканической деятельности подключаются более глубокие горизонты. В работах [9–11] говорится о том, что химический состав сопочных вод различается не только для вулканов с разной активностью, но и для грифонов с разной активностью в пределах одного вулкана. Последнее является по сути альтернативным объяснением неоднородности состава сопочных вод в разных грифонах одного и того же вулкана. Для активно действующих грязевых вулканов, или в наиболее активные периоды деятельности вулканов, или для наиболее активных грифонов, наблюдается повышенное содержание гидрокарбонат-иона и многих микроэлементов (В, Li, Sr, Cs, Rb и др.), а также увеличение коэффициента $r_{Na/rCl}$ (с 1–1.3 до 3–4.6). Отметим, что есть и другие мнения по рассматриваемому нами вопросу. Так в работе [24] отмечается, что анализы вод грязевых вулканов Шуго и гора Гнилая (Таманский п-ов) в 1913 и 1933 гг. показали хорошее совпадение результатов, свидетельствующее о незначительности изменений.

В работе [9] также указано, что грязевулканическая активность может зависеть от сейсмического режима региона, связывая извержения вулканов Керченско-Таманской грязевулканической провинции

с нарастанием сейсмической активности региона в 1965–1967 гг. Тогда мы приходим к широко обсуждаемой, но довольно слабо проработанной идее использования грязевых вулканов в качестве индикаторов региональных геодинамических процессов.

Необходимо упомянуть здесь также работу [22], основной целью которой было именно изучение нестабильностей химического и изотопного состава подземных вод. В рамках этой работы проводились гидрогеохимические наблюдения на грязевых вулканах Шуго, Гладковский и Шапсугинский (Таманский п-ов). Пробы отбирались в начале каждого часа в течение трех суток. Такие трехдневные измерения проводились в 1999–2001 гг. один раз за сезон (кроме зимних месяцев). По итогам работ установлено наличие часовых, суточных и сезонных вариаций химического состава. При этом отмечается зависимость изменений химического состава сопочных вод от активности вулкана и сейсмической обстановки в регионе. В связи с этим результаты эпизодических измерений химического состава могут довольно сильно различаться, что может привести к ошибкам при гидрогеологической интерпретации данных.

Таким образом, вопрос о постоянстве химического состава сопочных вод остается нерешенным. Практически неизученным остается и вопрос о масштабах возможных нестабильностей химического состава. В общем случае обсуждаемая изменчивость может существовать как во времени, так и в пространстве (в разных грифонах вулкана). Временные вариации могут быть обусловлены естественной цикличностью грязевулканической деятельности или внешними факторами – эндогенными событиями (например, землетрясениями) или метеоусловиями. В качестве еще одной причины изменчивости следует также рассматривать погрешности химического анализа. Если мы хотим избежать ошибок при генетической интерпретации гидрохимических данных или, в частности, обнаружить гидрогеосейсмические вариации, то мы не должны пренебрегать ни одним из факторов, обуславливающих изменчивость химического состава сопочных вод.

Цель настоящей работы – это обобщение и анализ результатов гидрохимических наблюдений на Южно-Сахалинском грязевом вулкане для получения надежных оценок измеряемых показателей и выяснения характера изменчивости химического состава сопочных вод.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Южно-Сахалинский грязевой вулкан находится в южной части о-ва Сахалин примерно в 18 км к северо-западу от г. Южно-Сахалинск. Геологические

и гидрогеологические условия этого района довольно подробно рассмотрены в работах [13, 23], поэтому ограничимся здесь наиболее общими сведениями. Вулкан приурочен к субмеридиональному Центрально-Сахалинскому взбросо-надвику, по которому с запада на восток меловые отложения взброшены/надвинуты на палеоген-неогеновые отложения. Сильные извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана зафиксированы в 1959, 1979 и 2001 гг. Одно относительно слабое извержение произошло в промежутке времени между 1994 и 1996 гг., а другое – в начале 2011 г. [14, 18].

Исходя из пространственного расположения и морфологии грифонов, на вулкане выделяют несколько относительно самостоятельных групп грифонов [12, 13]. Наибольшим числом грифонов характеризуются группы III и IV (рис. 1). Там же сосредоточено и

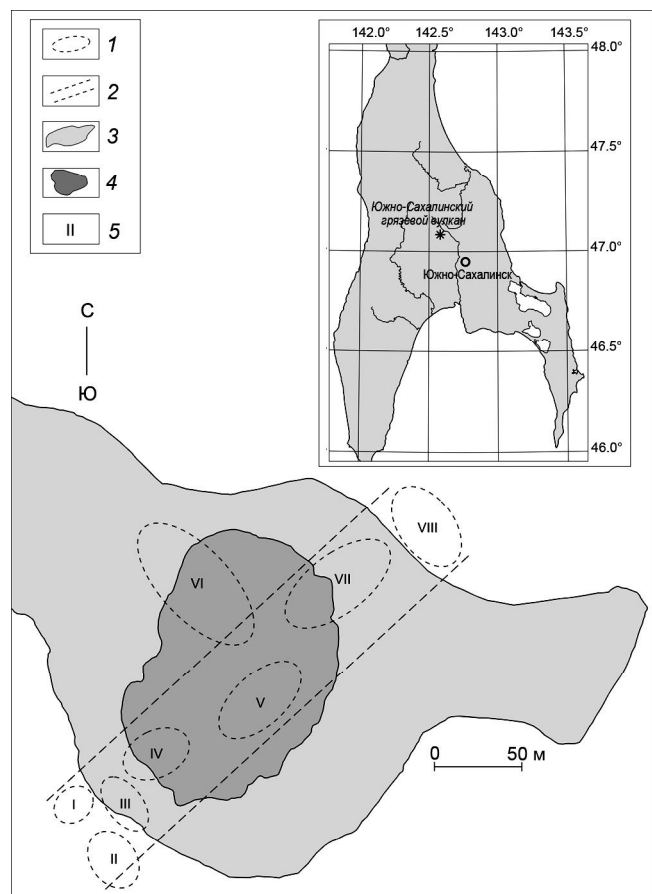


Рис. 1. Карта-схема Южно-Сахалинского грязевого вулкана. 1 – группы грифонов; 2 – линии, ограничивающие зону распространения грифонов на вулкане; 3 – грязевое поле от извержения вулкана 2001 г.; 4 – грязевое поле от извержения вулкана 2011 г.; 5 – номер грифоновой группы.

большинство активных грифонов. Под активностью грифона нами понимается количество водогрязевой смеси и свободных газов, которое выделяется из грифона за единицу времени. В пределах одной группы некоторые грифоны прекращают функционировать и постепенно засыхают, но рядом возникают новые грифоны. Общее число грифонов в пределах каждой группы остается примерно постоянным. Всего на вулкане насчитывается 50–70 грифонов. По расположению большинство грифонов вулкана образуют полосу длиной около 300 м и шириной около 60 м, ориентированную по простиранию Центрально-Сахалинского разлома. Данный факт указывает на генетическую связь Южно-Сахалинского грязевого вулкана с указанным разломом.

Отбор проб изливающейся из грифонов водогрязевой смеси на последующий химический анализ сопочных вод проводился нами из разных грифоновых групп, но большинство опробованных грифонов находились во II, III, IV и VIII группах. Предпочтение при этом отдавалось активным грифонам. Содержание твердой фазы в отобранных пробах водогрязевой смеси составляло в основном от 40 до 80 % от общего объема пробы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разовые/единичные опробования вулкана не позволяют получить надежные (усредненные по большой выборке данных) оценки гидрохимических показателей, определить диапазон вариаций измеряемых показателей, судить о причинах изменчивости этих показателей. В связи с этим в полевых сезонах 2010–2014 гг. проводились систематические отборы проб водогрязевой смеси из нескольких грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (таблица). При этом в ряде случаев выполнялся отбор параллельных проб. Отметим, что Южно-Сахалинский грязевой вулкан рассматривается как удобный и доступный для нас полигон, позволяющий проводить разнообразные натурные эксперименты. Закономерности грязевулканической деятельности, установленные для этого вулкана, распространяются предположительно на грязевой вулканизм вообще.

Перед химическим анализом пробы с помощью бумажных и мембранных (0.45 мкм) фильтров очищались от грязевой взвеси. Химико-аналитические работы в разные годы проводились в Дальневосточном федеральном университете (ДФУ), Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН), Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (ИПТМ РАН), Институте морской геологии и геофизики ДВО РАН (ИМГиГ ДВО РАН). Методами капиллярного электро-

Таблица. Общие сведения об отборе проб сопочных вод на Южно-Сахалинском грязевом вулкане и последующих химико-аналитических исследованиях.

Дата	Число опробованных грифонов	Кол-во проб	Аналитическая лаборатория	Метод анализа
2010 г. – 23.09	6	6	ДВФУ	ИСП-АЭС, КЭФ
2011 г. – 02.06	16	24	ДВФУ, ДВГИ ДВО РАН	ИСП-АЭС, КЭФ
2012 г. – 11.10	7	7	ДВГИ ДВО РАН	ИСП-АЭС, ИХ
2013 г. – 27.06, 24.07, 23.08, 13.09, 04.10, 25.10	5	16	ИМГиГ ДВО РАН, ДВГИ ДВО РАН	ИСП-АЭС, ИХ
2014 г. – 22.08, 04.09, 09.10	8	26	ИМГиГ ДВО РАН, ДВГИ ДВО РАН, ИПТМ РАН	ИСП-АЭС, ИХ

фореза (КЭФ) и ионной хроматографии (ИХ) определялась концентрация основных анионов (кроме HCO_3^-) и катионов. Концентрация гидрокарбонат-иона определялась титриметрическим методом. Анализ элементного состава проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП-АЭС). Многообразие используемых нами химико-аналитических методов и лабораторий влечет за собой некоторую потерю точности выполняемых гидрохимических измерений, но хорошо имитирует ситуацию, когда гидрохимические данные по одному и тому же грязевому вулкану получены разными исследователями в разные годы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации различных компонентов в составе сопочных вод, полученные за каждый год наблюдений, рассматривались как случайные величины. Для каждой из них рассчитаны среднее значение и доверительный интервал для среднего значения (рис. 2, 3). Интервальная оценка построена для доверительной вероятности 0.9 из предположения об асимптотической нормальности выборки, используемой для расчета среднего значения. Поскольку объем выборок достаточно мал (от 6 до 26 проб), то вместо нормального распределения применялось распределение Стьюдента, что расширяет доверительный интервал и повышает тем самым его надежность.

Анализируя полученные гидрохимические данные, можно дать усредненные характеристики сопочных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Сопочные воды имеют довольно высокую минерализацию (в основном от 18 до 23 г/л), являются слабощелочными (рН в основном от 7.5 до 8.5), принадлежат к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу. Концентрации главных ионов в основном имеют следующие диапазоны: HCO_3^- – от 10 до 12 г/л, Cl^- – от 3.8 до

4.2 г/л, Na^+ – от 5.5 до 6.5 г/л. Эти характеристики являются общими для всех проб, взятых в разное время и из разных грифонов вулкана. При этом видно, что усредненные гидрохимические показатели несколько изменяются от года к году. Некоторые показатели имеют также довольно большой разброс значений и в пределах одного полевого сезона. Выскажем далее соображения по этому поводу.

Водогрязевая смесь из грифонов вулкана представляет собой дисперсную систему с большим содержанием твердых частиц разного размера – от субмикронных до миллиметровых. В связи с этим невозможно проводить гидрохимические измерения «in situ». Дисперсная фаза и дисперсная среда разделяются отстаиванием и фильтрованием. С момента отбора пробы до химического анализа может пройти довольно продолжительное время – несколько суток и более (учитывая время на транспортировку к месту анализа). Очевидно, что за это время водный раствор претерпевает некоторые изменения, но не понятно, насколько сильными являются эти изменения. Специальные эксперименты показали, что отфильтрованные пробы сопочных вод, хранящиеся в лаборатории при комнатной температуре, за одну-две недели повышают свой рН более чем на единицу. По нашему мнению, это связано с тем, что сопочные воды содержат растворенный CO_2 , концентрация которого существенно выше равновесной при нормальных условиях. Удаление из раствора избытка CO_2 приводит к защелачиванию сопочных вод. Вместе с ростом рН происходит и постепенное уменьшение концентрации Ca^{2+} в пробах. Стенки контейнеров, где хранились пробы, покрывались белым налетом, который, вероятно, представляет собой CaCO_3 . Это предположение подтверждается термодинамическими расчетами, согласно которым сопочные воды сильно перенасыщены по кальциу.

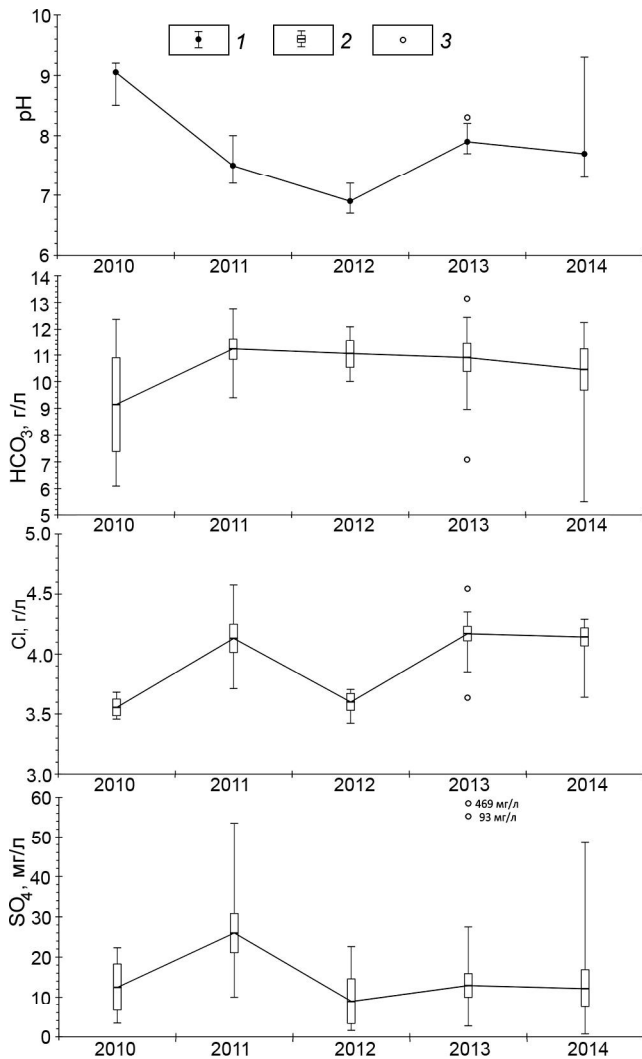


Рис. 2. Значения pH и концентраций основных анионов в сопочных водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2010–2014 гг.

1 – максимальное, минимальное и медианное значения для каждого года наблюдений; 2 – среднее значение и доверительный интервал для него, а также максимальное и минимальное значения для каждого года наблюдений; 3 – значения гидрохимических показателей из работы [23].

По-видимому, аналогичные процессы происходят и во время подготовки проб для последующего химического анализа. В связи с этим мы склонны считать, что значения pH для проб 2010 г. (и для некоторых проб 2014 г.) несколько завышены. Пониженные концентрации HCO_3^- для проб 2010 г. (и для некоторых проб 2014 г.) обусловлены высоким pH, при котором часть гидрокарбонат-иона из-за своей диссоциации переходит в карбонат-ион. Концентрации Ca в сопочных водах, скорее всего, несколько занижены для всех исследуемых проб.

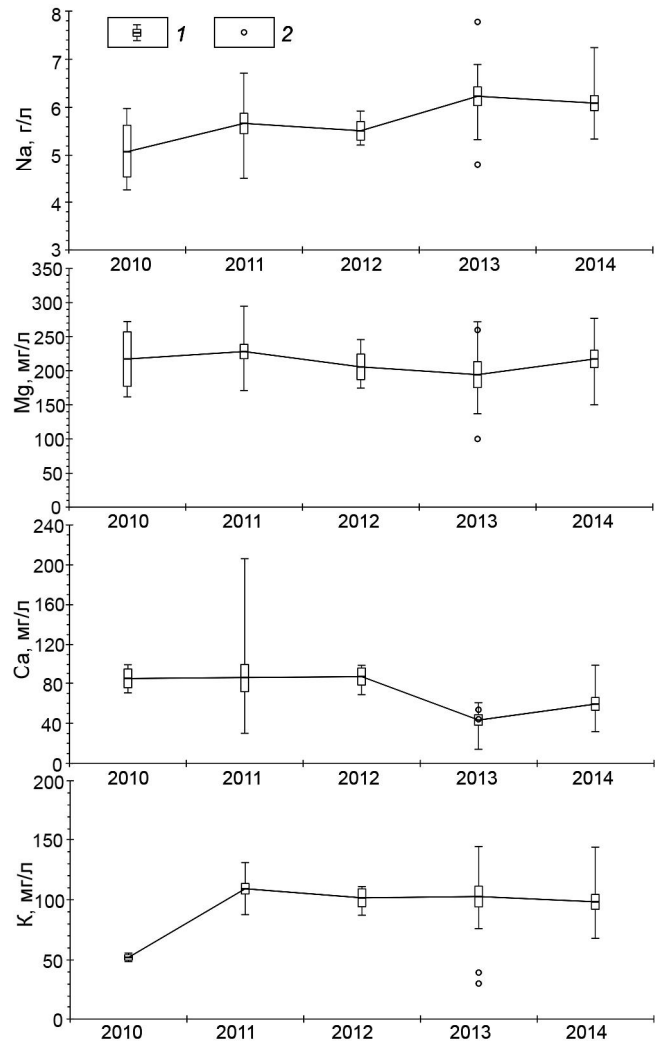


Рис. 3. Значения концентраций основных катионов в сопочных водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2010–2014 гг.

1 – среднее значение и доверительный интервал для него, а также максимальное и минимальное значения для каждого года наблюдений; 2 – значения гидрохимических показателей из работы [23].

В 2010 и 2012 гг. отбор проб проводился один раз в год и в относительно небольшом количестве. В связи с этим нельзя исключать небольшое разбавление этих проб атмосферными осадками. Именно этим мы склонны объяснять относительно низкие концентрации хлорид-иона в сопочных водах в 2010 и 2012 гг. Интересно отметить, что извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана в начале 2011 г. не внесло каких-то явных изменений в гидрохимическом режиме вулкана.

Хорошо видно, что почти для всех показателей и для всех лет наблюдений характерны довольно уз-

кие доверительные интервалы для средних значений. Следовательно, сопочные воды во всех грифонах вулкана имеют сходный химический состав. Это позволяет говорить о наличии только лишь одного водного источника питания Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Исключение составляет концентрация SO_4 в сопочных водах, которая довольно сильно варьирует в пределах одного года наблюдений. Коэффициент вариации – процентное отношение среднего квадратичного отклонения к среднему значению – составляет для сульфат-иона от 45 до 100 %. Самый низкий коэффициент вариации имеет хлорид-ион – от 2.4 до 6.7 %.

Несмотря на определенную пространственно-временную стабильность гидрохимических показателей, довольно часто встречаются пробы, гидрохимические показатели для которых существенно отличаются от средних значений в большую или меньшую сторону. Для дальнейшего обсуждения полученных нами данных следует рассмотреть вопрос о погрешности химического анализа.

Часто используемым критерием достоверности результатов химико-аналитической лаборатории является факт наличия у нее аккредитации в Росаккредитации. Действительно, это является важным обстоятельством, свидетельствующим о компетентности лаборатории проводить те или иные испытания. Получение аккредитации подтверждает соответствие лаборатории законодательно установленным требованиям. Однако не стоит абсолютизировать это понятие. Одним из важных способов проверки квалификации лабораторий при ее аккредитации являются межлабораторные сравнительные испытания (МСИ). В области аккредитации, касающейся химического анализа воды разных типов (питьевой, природной, минеральной, технической и др.), подобные МСИ проводит, например, аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» [6]. При этом используется несколько критериев оценки результатов МСИ. Один из них – это соответствие погрешности, заявленной лабораторией. Критерий демонстрирует способность лаборатории обеспечивать погрешность, которая фигурирует в используемой методике химического анализа. Другой критерий – это соответствие определенной норме погрешности измерений, которая устанавливается надлежащим нормативным документом [4]. Третий критерий – это соответствие значению Z-индекса, который связан со стандартным отклонением от аттестованного значения контролируемого показателя, которое рассчитывается по результатам всех участвующих в МСИ лабораторий. Другими словами, этот критерий показывает место, которое занимает рассматриваемая лаборатория среди других участников

конкретного этапа МСИ. Анализ соответствующих публикаций и нормативных документов [4, 5, 15–17] показывает, что относительная погрешность химического анализа подземных вод составляет 10–25 %. Результаты анализа, полученные отдельными лабораториями при МСИ и удовлетворяющие указанным критериям, могут отличаться в 1.2–1.45 раза. Кроме того, даже в хорошо управляемой (с точки зрения менеджмента качества) лаборатории с опытным персоналом иногда могут быть получены неудовлетворительные результаты испытаний [6]. Таким образом, даже при постоянстве химического состава сопочных вод отдельные измерения могут отличаться в 1.5 раза. Отсюда следует, что нужно проводить отбор необходимого минимального количества проб, позволяющего получить более-менее достоверную информацию об исследуемом природном объекте.

Логично проверить наши рассуждения результатами независимых исследований. В качестве последних будем использовать работу [23], где приводятся данные о химическом составе двух проб сопочных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Видно, что концентрации HCO_3 , Cl , SO_4 , Na , K имеют значения, которые нельзя считать типичными для Южно-Сахалинского грязевого вулкана (рис. 2, 3). Это может привести к ошибкам при интерпретации гидрохимических данных. Например, генетический коэффициент gNa/gCl вод для Южно-Сахалинского грязевого вулкана имеет характерный диапазон значений от 2.1 до 2.4. Тогда как по данным работы [23] этот коэффициент для одной пробы имеет значение 2.04, а для другой – 2.64. Использование данных из той же работы приводит к занижению температуры формирования вод на несколько десятков градусов Цельсия при расчетах по Na-K и K-Mg гидрохимическим геотермометрам [29]. Впрочем, эти расхождения можно считать незначительными по сравнению с той ситуацией, которая складывается при расчете отношения V/Vg . В работе [23] концентрация Vg для одной пробы составляет 0.2 мг/л, а для другой – 0.05 мг/л. Отношение V/Vg будет равно 1290 и 6900, соответственно. Отношение V/Vg предлагается использовать для выделения эндогенной составляющей подземных вод – в гидротермах областей современного вулканизма оно существенно выше и составляет от 9.4 до 45.4 [7]. Показано, что для подземных вод Уренгойского месторождения (Западная Сибирь) имеется прямая зависимость между отношением V/Vg и температурой, рассчитанной по Na-K геотермометру [8]. При этом значениям отношения $\text{V/Vg} > 1.2$ соответствуют значения температуры формирования растворов >150 °С. Очевидно, что объяснить столь высокие значения отношения V/Vg для Южно-Сахалинского грязевого

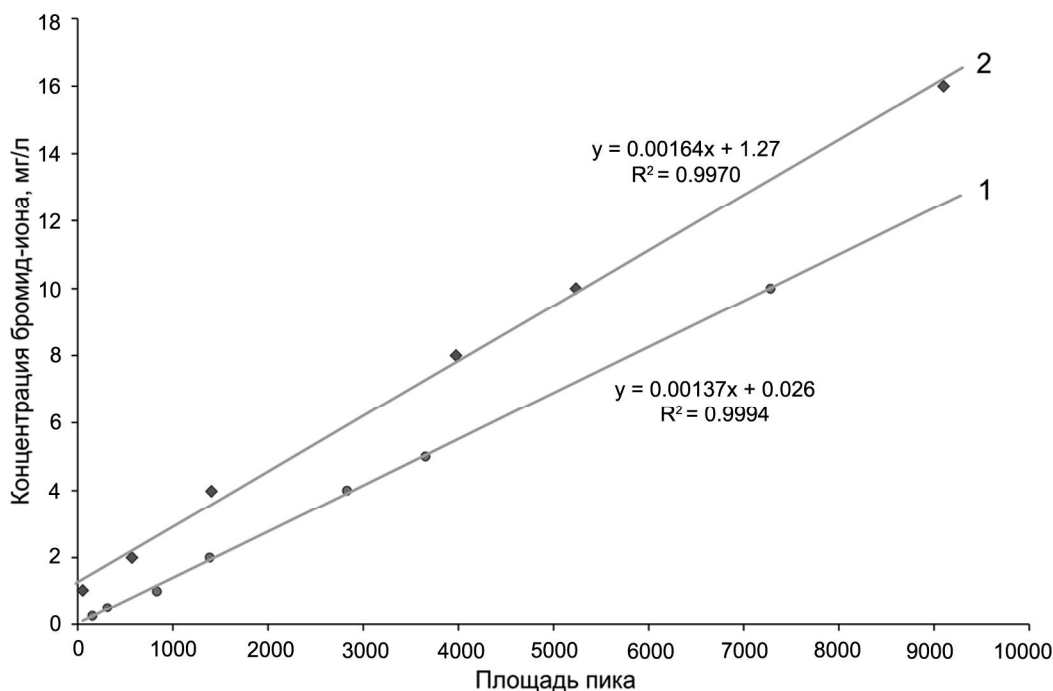


Рис. 4. Калибровочная линия для бромид-иона при анализе водных растворов методом ионной хроматографии.

1 – линия для образцов, приготовленных с использованием деионизованной воды; 2 – линия для образцов, приготовленных с использованием модельного раствора, имитирующего матрицу сопочных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

вулкана – на два порядка выше, чем для гидротерм – весьма затруднительно.

Анализ наших данных (более 40 проб за 2012–2014 гг.) показывает, что концентрация Вг в сопочных водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана составляет в основном от 3.5 до 6.5 мг/л. С учетом типичных концентраций В в сопочных водах (30 проб за 2011–2014 гг.) отношение В/Вг будет составлять от 30 до 85. При химическом анализе необходимо также учитывать, что сопочные воды представляют собой специфический объект исследований. Соотношение концентраций некоторых компонентов достигает 1:1000, что обуславливает своеобразный матричный эффект – когда наличие одного компонента, находящегося в пробе в большой концентрации, мешает определению другого компонента, находящегося в пробе в гораздо меньшей концентрации. Для оценки этого влияния нами проведены специальные лабораторные эксперименты. Для химического анализа водных растворов методом ионной хроматографии помимо обычной калибровки была сделана калибровка на модельном растворе. Последний имитировал гидрокарбонатно-хлоридно-натриевую матрицу сопочных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана и имел следующий химический состав: HCO_3^- – 10 г/л, Cl^- – 4 г/л, Na^+ – 3.77 г/л. Видно, что в присутствии модельно-

го раствора происходит занижение результата определения содержания Вг (рис. 4). Относительная ошибка особенно велика в области малых концентраций. Поэтому реальные значения отношения В/Вг на самом деле будут еще меньше и вполне сопоставимы с аналогичным показателем для термальных вод в районах современного вулканизма. Таким образом, стандартные методики химического анализа не учитывают в полной мере специфичность некоторых проб подземных вод, из-за чего результаты, полученные разными исследователями при единичных опробованиях, могут очень сильно расходиться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные гидрогеохимические наблюдения позволили охарактеризовать изменчивость химического состава сопочных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, получить надежные (усредненные по большой выборке данных) оценки гидрохимических показателей, определить границы изменчивости измеряемых показателей. Химический состав сопочных вод достаточно стабилен и во времени, и в пространстве (в разных грифонах вулкана). Наиболее сильные изменения наблюдаются для концентрации SO_4^{2-} , причины этого пока не выяснены. Относительно слабое извержение вулкана в начале 2011 г. не сказалось каким-либо

существенным образом на гидрохимических показателях. Таким образом, гидрохимический режим вулкана в течение пяти лет наших наблюдений характеризуется единственностью и неизменностью источника жидкой фазы грязевулканического вещества. В связи с этим можно обоснованно предполагать, что должным образом организованные наблюдения на других грязевых вулканах позволят подтвердить довольно высокую стабильность химического состава сопочных вод. Такая стабильность позволяет также предположить, что гидрохимический режим грязевых вулканов реагирует только на интенсивные внешние воздействия (например, близкие и сильные землетрясения). В этом случае грязевые вулканы можно использовать в качестве индикатора состояния геосреды.

Несмотря на отсутствие значительных вариаций усредненных гидрохимических показателей, существует достаточно большой разброс значений в пределах каждого года наблюдений. Этот разброс вполне достаточен для возможных ошибок интерпретации гидрохимических данных в случае разовых/единичных опробований. Для минимизации этих ошибок необходимо также учитывать специфику сопочных вод как объекта химико-аналитических исследований. Диапазон наблюдаемых вариаций нельзя полностью объяснить наличием погрешности химического анализа. Очевидно, можно говорить о существовании тонкой структуры гидрохимического режима грязевого вулкана. Это обуславливает целесообразность проведения детального гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане.

За помощь в проведении полевых работ автор выражает искреннюю благодарность следующим сотрудникам ИМГиГ ДВО РАН: ученому секретарю, к.б.н. А.В. Копаниной, старшему инженеру И.Ф. Осенней и научному сотруднику, к.б.н. И.И. Власовой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-05-01768).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алиев Ад.А. Грязевой вулканизм Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна // Геология и полез. ископаемые Мирового океана. 2006. № 3. С. 35–51.
- Арсанова Г.И. Происхождение термальных вод вулканических областей // Вулканология и сейсмология. 2014. № 6. С. 44–58.
- Вилор Н.В., Адрулайтис Л.Д., Зарубина О.В., Данилов Б.С. Геохимия сейсмоактивных региональных разломов (Байкальская рифтовая зона, Восточная Сибирь) // Геохимия. 2015. № 1. С. 64–82.
- ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010. 8 с.
- Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73, № 1. С. 12–20.
- Карташова А.В., Халиков М.Р. МСИ как критерий аккредитации // Контроль качества продукции. 2015. № 1. С. 27–30.
- Киреева Т.А. К методике оценки эндогенной составляющей глубоких подземных вод // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 2009. № 1. С. 54–57.
- Киреева Т.А., Буданова Д.И. Роль вертикальной миграции высокотемпературных флюидов в формировании пластовых вод нефтегазовых месторождений на севере Западно-Сибирского бассейна // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 2013. № 3. С. 38–46.
- Лагунова И.А. О генезисе CO₂ в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1974. № 11. С. 1711–1716.
- Лагунова И.А. О генезисе бора в водах грязевых вулканов // Сов. геология. 1975. № 1. С. 147–152.
- Лагунова И.А., Гемп С.Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Сов. геология. 1978. № 8. С. 108–124.
- Мельников О.А. Южно-Сахалинский газоводолитокластитовый («грязевой») вулкан – уникальный объект природы на Дальнем Востоке России. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2002. 48 с.
- Мельников О.А., Ершов В.В., Ким Ч.У., Сен Р.С. О динамике грифонной деятельности газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов и ее связи с естественной сейсмичностью на примере Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин) // Тихоокеан. геология. 2008. Т. 27, № 5. С. 25–41.
- Мельников О.А., Ершов В.В. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 6. С. 87–93.
- ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М., 1998 (изд-ние 2008 г.). 24 с.
- ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель». М., 1999. 41 с.
- ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 Методика измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция в пробах питьевых, природных (в том числе минеральных) и сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». Москва, 2000. 36 с.
- Прытков А.С., Василенко Н.Ф., Ершов В.В. Моделирование извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2011 г. по данным GPS наблюдений // Тихоокеан. геология. 2014. Т. 33, № 3. С. 78–86.

19. Сирьк И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. М.: Наука, 1968. 248 с.
20. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
21. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полез. ископаемые мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27.
22. Цветкова Т.В., Невинский И.О., Невинский В.И. и др. О нестабильности химического и изотопного состава подземных вод Краснодарского края // Вод. ресурсы. 2005. Т. 32, № 1. С. 90–99.
23. Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В. и др. Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома // Тихоокеан. геология. 2015. Т. 34, № 5. С. 81–95.
24. Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С. и др. Грязевой вулканизм и рудообразование. Киев: Наук. думка, 1971. 332 с.
25. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: Кубаньгеология, 2006. 176 с.
26. Якубов А.А., Алиев Ад.А. Грязевые вулканы. М.: Знание, 1978. 56 с.
27. Якубов А.А., Али-Заде А.А., Григорьянц Б.В. и др. Объяснительная записка к карте грязевых вулканов нефтегазоносных областей Азербайджанской ССР 1:500000. Баку: Изд-во МГ СССР, АН АзССР, 1978. 40 с.
28. Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: Изд-во «Элм», 1980. 167 с.
29. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2749–2765.

Рекомендована к печати Б.В. Левиным

V.V. Ershov

The problem of variability of the chemical composition for mud-volcanic waters using the example of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano

The results of hydrogeochemical observations made on the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano during 2010-2014 are discussed. Chemical analysis of samples of the mud-volcanic waters was carried out in different analytical laboratories. It is an analog of a frequent situation when hydrochemical data for the volcano were obtained by different researchers. It was shown that the chemical composition of the mud-volcanic waters is relatively stable in time and space (for different gryphons of the volcano). This permits to de fine a typical range of the hydrochemical indicators. For each year of the observations, the values of the variation coef ficient for Na, Mg, Ca, K and HCO₃ concentrations usually range from 10 to 30%. However, measured concentrations for some samples may be quite different. These natural variations are a source of possible errors in the interpretation of the hydrochemical data. It has been shown that the speci fics of mud-volcanic waters should be taken into account as an object of chemical and analytical studies

Key words: mud volcano, mud-volcanic waters, chemical composition, variability, monitoring, gryphon-salse activity, Sakhalin.