DOI: 10.30911/0207-4028-2025-44-3-90-106

УДК 550.4

# ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (О. САХАЛИН) НА СТАДИИ ГРИФОННО-САЛЬЗОВОЙ АКТИВНОСТИ

**О.А.** Никитенко<sup>1,2</sup>, В.В. Ершов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия <sup>2</sup>Геологический институт РАН, Москва, Россия; e-mail: nikitenko.olga@list.ru, valery ershov@mail.ru

Поступила в редакцию 5 апреля 2024 г.

В работе представлены результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин) в полевой сезон (май-сентябрь) 2015 г. Отбор проб водогрязевой смеси проводился с периодичностью один раз в 14 дней из пяти грифонов/сальз, имеющих разную степень активности. Единичные опробования проводились еще для восьми грифонов/сальз вулкана. Показано, что для грязевулканических вод характерна вариабельность химического состава – во времени и в пространстве (в разных грифонах/сальзах). Временные вариации состава грязевулканических вод обусловлены их разбавлением пресными атмосферными осадками на поверхности вулкана. При этом происходит согласованное снижение общей минерализации (иногда более чем на 50 %), концентраций всех компонентов ионно-солевого состава, а также согласованное уменьшение значений  $\delta^{18}$ O и  $\delta D$  грязевулканических вод. Для корректной интерпретации гидрогеохимических данных предложен способ выделения таких разбавлений в отдельную выборку. Способ основан на изменении характера корреляционных зависимостей между консервативным анионом Cl- и другими компонентами химического состава грязевулканических вод. Пространственные вариации химического состава грязевулканических вод обусловлены главным образом разным уровнем активности опробованных грифонов/сальз. Поступление в некоторые грифоны/сальзы большого количества СО,, преобладающего в газовых выбросах Южно-Сахалинского грязевого вулкана, приводит к увеличению концентраций некоторых анионов и катионов. В водах более активных грифонов/сальз повышение концентраций Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Mg<sup>2+</sup> может достигать 12, 26 и 65 %, соответственно, по сравнению с водами менее активных грифонов/сальз. В то же время концентрация Cl<sup>-</sup> примерно одинакова для всех грифонов/сальз, т.е. не зависит от их активности. Полученные закономерности свидетельствуют о возможности использования гидрогеохимических индикаторов для режимных наблюдений за грязевулканической активностью, а также мониторинга подземных хранилищ СО,, природным аналогом которых выступает исследуемый в настоящей работе Южно-Сахалинский грязевой вулкан.

## *Ключевые слова:* грязевые вулканы, подземные воды, изотопный и химический состав, взаимодействие вода–порода–газ, углекислый газ, мониторинг, о. Сахалин.

#### введение

Грязевые вулканы представляют собой очаги естественной разгрузки подземных флюидов, состоящих из воды и газа, на земную поверхность. Происхождение грязевых вулканов, как правило, связывают с осадочным циклом преобразования органического и минерального вещества, а также тектоническими напряжениями, способствующими уплотнению осадочной толщи и интенсивному отжатию газоводных флюидов [6, 20, 32]. Вопросы формирования химического состава вод грязевых вулканов рассматриваются во многих публикациях [7, 23, 24, 34]. В основе большинства геохимических исследований грязевулканических вод лежат аналитические определения небольшого количества проб из одного вулкана. Иногда интервалы времени между повторными опробованиями таких грязевых вулканов могут составлять десятки лет, а полученные результаты могут иметь существенные различия. Кроме того, известны случаи, когда грифоны/сальзы одного грязевого вулкана разгружают на земную поверхность воды, отличающиеся по химическому составу [4]. Обсуждая возможные причины обнаруживаемых различий, прежде всего необходимо отметить влияние метеорологических факторов на химический состав грязевулканических вод в области их разгрузки. В частности, химический состав грязевулканических вод может подвергаться значительному изменению в результате испарения в периоды засушливой погоды, а также за счет разбавления пресными водами атмосферных осадков в периоды дождливой погоды [33]. Нередко выявленные различия могут быть обусловлены аналитическими ошибками измерений, полученных разными методами химического анализа или методами, которые на сегодняшний день можно считать устаревшими [16]. В свою очередь, различия в химическом составе грязевулканических вод, разгружаемых грифонами одного грязевого вулкана, оставляют открытым вопрос об однородности источников грязевулканического вещества и единстве условий их формирования. Из вышесказанного следует, что закономерности изменения химического состава грязевулканических вод во времени и в пространстве (в пределах поля одного вулкана) являются недостаточно изученными. Изучить такие закономерности представляется возможным только при проведении мониторинговых исследований на грязевом вулкане.

Впервые детальный (по продолжительности, периодичности наблюдений, количеству опробованных грифонов) гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане был проведен авторами настоящей работы в 2015 г. на Южно-Сахалинском вулкане (о. Сахалин). Его результаты совсем кратко были изложены в работе [13], тогда как подробный анализ полученных данных еще не осуществлялся. Южно-Сахалинский вулкан относится к довольно редкому типу грязевых вулканов, газовые выбросы которого характеризуется высокой долей СО<sub>2</sub> [3]. Стоит отметить, что в составе газов большинства грязевых вулканов Земли преобладает СН<sub>4</sub>, где его содержание может достигать 80-90 об. %, и только для небольшого количества вулканов, как и для Южно-Сахалинского, доминирующим компонентом в составе газов выступает СО<sub>2</sub> [5]. Мы полагаем, что геохимические исследования грязевых вулканов с преобладанием в газовой фазе СО, позволяют в естественной природной среде изучать процессы взаимодействия в системе «вода-породауглекислый газ» и использовать полученные результаты для развития технологий геологического хранения углекислого газа. Для о. Сахалин этот вопрос является весьма актуальным, поскольку в настоящее время в регионе запущен масштабный эксперимент по сокращению выбросов парниковых газов в атмосферу с целью достижения углеродной нейтральности его территории к 2025 г. Одной из целей проведения эксперимента является создание в Сахалинской области новой отрасли по улавливанию и хранению углекислого газа в геологических структурах. В настоящее время проводятся оценка геологических условий реализации подобного рода проектов в регионе [21].

Цель настоящей работы – анализ диапазонов и причин изменчивости гидрогеохимических показателей Южно-Сахалинского грязевого вулкана во времени и пространстве (в разных грифонах вулкана) по результатам проведенного в 2015 г. мониторинга.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Южно-Сахалинский грязевой вулкан расположен в южной части о. Сахалин, примерно в 20 км к северо-западу от г. Южно-Сахалинск (рис. 1). Тектонически вулкан приурочен к субмеридиональному Центрально-Сахалинскому глубинному разлому типа взбросо-надвиг, который является границей сочленения Западно-Сахалинского антиклинория и Центрально-Сахалинского синклинория [11]. По этому разлому с запада на восток меловые отложения взброшены или надвинуты на палеоген-неогеновые отложения. Плоскость сместителя наклонена на запад под разными углами – от 20-30 до 60-80° [8]. Центрально-Сахалинский разлом в районе Южно-Сахалинского грязевого вулкана имеет довольно сложное строение - здесь основной сместитель разлома расчленяется на три ветви и сопровождается многочисленными второстепенными (или оперяющими) разрывами разных размеров и модификаций. Плоскости сместителей практически всех этих разрывов, как и у главного сместителя, наклонены на запад под углом 60-70° [11].

В геологическом строении района исследований выделяются два структурных этажа – мезозойский и кайнозойский. В центральной части Западно-Сахалинских гор обнажаются меловые породы, несогласно залегающие на палеозойско-мезозойском фундаменте. Восточнее Западно-Сахалинских гор неогеновые отложения несогласно перекрывают смятые в складки меловые отложения. Южно-Сахалинский грязевой вулкан расположен в главном поле выхода на дневную поверхность меловых пород. В пределах этого поля меловая толща разреза расчленяется на красноярковскую, быковскую, найбинскую и айскую свиты. Считается, что для грязевого вулкана материнской является быковская свита песчано-алевролитового состава, мощность которой составляет около 3000 м [9, 19].



Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

a – географическое положение Южно-Сахалинского грязевого вулкана и основные разломы о. Сахалин [19]: 1 – Западно-Сахалинский; 2 – Центрально-Сахалинский; 3 – Хоккайдо-Сахалинский.  $\delta$  – схема геологического строения и поперечный разрез исследуемой территории [10]: 1 – современные четвертичные отложения, представленные эруптивными выбросами грязевого вулкана; 2 – ранне-среднемиоценовые отложения (холмская свита); 3 – комплекс вулканических раннемиоценовых отложений (аракайская вулканогенная свита и верхняя вулканогенная пачка гастеловской свиты); 4 – эоцен-олигоценовые отложения (такарадайская и гастеловская свиты); 5 – позднемеловые отложения (быковская свита); 6 – глины; 7 – тонкослоистые алевролиты; 8 – слабосцементированные неяснослоистые песчаники, песчанистые алевролиты и аргиллиты; 9 – тонкослоистые окремненные алевролиты и аргиллиты; 10 – крупноритмослоистые песчаники-конгломераты; 11 – дациандезиты.

Накопление осадков быковской свиты происходило в морских условиях на протяжении сеноманского и туронского веков – в этот период в пределах Западно-Сахалинской структурно-фациальной зоны располагался крупный морской бассейн [17].

С позиции региональной гидрогеологии район исследования расположен на границе Западно-Сахалинского гидрогеологического массива и Сусунайского гидрогеологического бассейна, раздел между которыми проходит по Центрально-Сахалинскому глубинному разлому [2]. В Западно-Сахалинском гидрогеологическом массиве доминирующими типами вод являются безнапорные трещинные, связанные с зоной выветривания, реже – трещинно-жильные. Здесь развиты водоносные комплексы, приуроченные к породам датско-туронского и сеноманского возраста. Водовмещающими породами сеноманского водоносного комплекса являются песчаники, часто туффитовые, реже гравелиты, алевролиты. Водоносный комплекс датских и туронских отложений сложен песчаниками с прослоями и линзами конгломератов, гравелитов и аргиллитов, встречаются участки с пластами углей. По химическому составу воды верхних водоносных горизонтов гидрокарбонатные (реже гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные) со смешанным катионным составом, пресные, с минерализацией менее 0.5 г/л. Напорные трещинные и трещинно-жильные воды глубокой циркуляции на данной территории практически не изучены. Ограниченные сведения о химическом составе трещинно-жильных вод получены в рамках геологоразведочных работ на нефть. Трещинно-жильные воды, вскрытые нефтепоисковой скважиной на глубине около 2 км, имеют хлоридно-натриево-кальциевый состав, а их минерализация достигает 33 г/л.

Сусунайский межгорный бассейн характеризуется развитием водоносных комплексов, приуроченных к породам четвертичного, плиоценового и миоценового возраста [2]. Воды верхнего четвертичного водоносного горизонта безнапорные, пресные, с минерализацией менее 0.5 г/л, преимущественно гидрокарбонатные, со смешанным катионным составом. Область распространения напорных подземных вод соответствует водоносным комплексам плиоценового, поздне- и среднемиоценового, а также раннемиоценового возраста. Для плиоценового водоносного комплекса характерны гидрокарбонатно-натриевые воды (местами гидрокарбонатно-хлоридные) со смешанным катионным составом, минерализация которых не превышает 0.2-0.3 г/л. В нижележащих горизонтах развиты хлоридно-натриевые воды, обладающие повышенной минерализацией. В пределах нижнемиоценового водоносного комплекса локализуются воды с минерализацией не более 8.4 г/л, тогда как воды верхне- и средне-нижнемиоценового водоносного комплекса имеют минерализацию от 19 до 22 г/л.

Южно-Сахалинский грязевой вулкан представляет собой высокий холм формы усеченного конуса, сложенный глинистыми отложениями. Диаметр его основания составляет более 400 м, а площадь, занимаемая эруптивными выбросами (переработанная осадочная порода), достигает около 5 га. В межэруптивные периоды в пределах грязевого поля вулкана функционируют грифоны и сальзы, из которых выделяются газ и водогрязевая смесь. Пространственная ориентация грифонов совпадает с направлением проходящего через вулкан Центрально-Сахалинского глубинного разлома: грифоны, подразделяющиеся здесь территориально на несколько обособленных групп (I-VIII), формируют вытянутую в северо-восточном направлении полосу (рис. 2). Количество действующих грифонов и сальз на вулкане периодически меняется, т.к. некоторые из них перестают функционировать, но при этом могут появляться новые грифоны. В 2015 г. грифоны, соответствующие группам V-VII, не функционировали, по этой причине отбор проб в этих частях грязевого поля не производился. Обычно количество грифонов на вулкане составляет около 30-40. Высота самых больших грифонов не превышает 0.5–1.0 м, а их диаметр в основном варьирует от 20 до 60 см. Диаметр нескольких крупных сальз, имеющих-ся на вулкане, достигает 1.5 м.

Южно-Сахалинский вулкан является одним из наиболее активных грязевых вулканов на о. Сахалин. Крупные извержения этого вулкана происходят, как правило, с интервалом около 20 лет. Наиболее мощные извержения были зарегистрированы в 1959, 1979 и 2001 гг., а менее слабые – ориентировочно в период с 1994 по 1996 гг., а также в 2011 г. [12]. Последнее сильное извержение Южно-Сахалинского вулкана произошло в 2020 г. [15].

Гидрогеохимический мониторинг на Южно-Сахалинском грязевом вулкане проводился в полевой сезон (май-сентябрь) 2015 г. На момент проведения исследований деятельность грязевого вулкана характеризовалась достаточно стабильной грифонно-сальзовой активностью. С периодичностью один раз в 14 дней проводился отбор проб водогрязевой смеси из пяти одних и тех же грифонов/сальз вулкана (рис. 2). Для расширения площади опробования и повышения представительности выборки гидрогеохимических данных, в некоторых случаях отбирались пробы из других грифонов/сальз вулкана. Такие грифоны/сальзы были опробованы всего один или два раза за весь период наблюдений (рис. 2). Дополнительно также были отобраны несколько проб воды из родника, расположенного у подножия грязевого вулкана. Всего из грифонов с регулярным опробованием было отобрано 50 проб, из грифонов с нерегулярным опробованием – девять проб, из родника у подножия вулкана – две пробы.

При выборе грифонов/сальз для опробований учитывались их морфологические характеристики и уровень активности (количество выделяемых газов и водогрязевой смеси). Для этого выбирались грифоны/ сальзы с диаметром около 40-60 см, расположенные обособленно друг от друга, что позволило исключить возможность попадания в них изливающихся флюидов из соседних грифонов/сальз. При выборе грифонов/сальз для опробований также оценивалось их положение относительно микрорельефа грязевого поля. Грифоны и сальзы, расположенные в понижениях, не выбирались для опробований, поскольку в периоды выпадения атмосферных осадков они больше всего подвержены влиянию вод поверхностного стока. Отбор проб водогрязевой смеси производился в пластиковые бутылки на глубине 15-40 см (исходя из глубины грифона).

Для установления взаимосвязи химического состава грязевулканических вод с интенсивностью разгрузки подземных флюидов выбирались грифоны/ сальзы с разным уровнем активности. По уровню активности опробованные грифоны/сальзы были разде-



Рис. 2. Карта-схема Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

1 – грязевое поле, образованное извержением 2001 г. [10], 2 – ориентация основного сместителя Центрально-Сахалинского разлома, 3 – родник у подножия грязевого вулкана, 4 – группы грифонов/сальз, 5 – грифоны/сальзы с регулярным опробованием, 6 – грифоны/сальзы с нерегулярным опробованием.

лены на три категории: с высокой, средней и низкой активностью. Уровень активности оценивался визуально. Для грифонов/сальз с высокой активностью наблюдалось бурное и частое выделение крупных пузырей газа и довольно обильное изливание водогрязевой смеси; со средней активностью - выделение пузырей газа с меньшей частотой или меньшего размера и изливание водогрязевой смеси в гораздо меньших объемах; с низкой активностью - почти полное отсутствие выделений пузырей газа и водогрязевой смеси. Для привязки визуальных оценок активности к какимто количественным характеристикам были проведены измерения дебитов свободных газов для грифонов/ сальз с регулярным опробованием. Дебит определялся на основе измерения интервала времени, который требовался для вытеснения газовым потоком воды, помещенной в емкость известного объема. По совокупности полученных сведений для грифонов/сальз с регулярным опробованием установлено их соответствие следующим категориям активности: высокая активность – 1 (дебит газа в диапазоне 0.5–1 л/мин), средняя активность - 2, 3 и 5 (0.2-0.5 л/мин), низкая активность – 4 (0.05–0.2 л/мин). Инструментальные измерения дебитов водогрязевой массы опробованных грифонов/сальз не проводились. Однако при их

визуальном осмотре была выявлена закономерность, согласно которой объемы изливаемых водогрязевых масс коррелировали с измеренными дебитами выделяемых газов. Соответственно, в грифонах/сальзах с наиболее высокой активностью наблюдалась более интенсивная разгрузка водогрязевой смеси и газов. Каких-либо значительных колебаний уровня активности этих грифонов/сальз не наблюдалось на всем протяжении наших исследований.

В период проведения мониторинга на исследуемой территории отслеживались такие метеорологические параметры, как количество выпавших осадков (при наличии). Количество выпавших осадков устанавливалось по данным, представленным ООО «Расписание погоды» [22]. Количество осадков имеет важное значение для анализа получаемых данных, поскольку показатели химического и изотопного ( $\delta^{18}$  O,  $\delta$ D) состава грязевулканических вод могут быть искажены в результате разбавления пресными метеорными водами.

Пробоподготовка и анализ химического состава грязевулканических вод проводился в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия). На этапе пробоподготовки из отобранной водогрязевой смеси с помощью центрифуги

«Liston C 2203» (ООО «Листон», Россия) выделялась водная компонента. Время обработки пробы составляло 15 минут при частоте вращения 2500 оборотов в минуту. Затем для исследуемых вод определялись значения водородного показателя с использованием рНметра «3110 ProfiLine» (WTW, Германия) и удельной электрической проводимости (УЭП) с помощью кондуктометра «Эксперт-002-2-6» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Измерение УЭП воды является косвенным методом определения ее солености. В основе метода лежит закономерность - поток электрического тока, пропускаемого через водный раствор, прямо пропорционален концентрации присутствующих в нем ионов. Измерение ионной проводимости исследуемых вод использовалось нами в качестве дополнительного метода определения общего содержания в них растворенных солей. Концентрации НСО<sub>2</sub>- и СО<sub>2</sub>измерялись титриметрическим методом. Концентрации Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим детектором (Shimadzu, Япония). Для части проб грязевулканических вод были измерены концентрации бора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (восемь проб) в лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия), а также выполнены определения изотопного состава (б<sup>18</sup>O, бD) методом инфракрасной лазерной спектрометрии (15 проб грязевулканических вод и две пробы из родника) в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (г. Санкт-Петербург, Россия). Результаты определений б<sup>18</sup>О и бD приведены в промилле (‰) относительно международного стандарта V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Перед проведением химико-аналитических исследований пробы фильтровались через мембранные фильтры (0.45 мкм).

Оценки пластовых температур формирования грязевулканических вод проводились по Mg–Li гидрохимическому геотермометру, который рекомендуется использовать для подземных вод нефтегазоносных бассейнов с температурами до 350 °C [30]:

T, °C = 
$$\frac{2200}{\log(\frac{\sqrt{Mg}}{Li}) + 5.47}$$
 -273.15,

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, показали, что все опробованные грифоны в этот период времени разгружали на земную поверхность воды HCO<sub>3</sub>-Cl-Na типа (согласно классификации С.А. Щукарева) (табл. 1, 2). При этом общая минерализация и концентрации компонентов химического состава грязевулканических вод характеризовались определенной изменчивостью. Коэффициент вариации, который показывает среднюю степень изменчивости какого-либо показателя в анализируемой выборке данных, для общей минерализации исследуемых вод составлял 13 %, для значений рН – 2 %, для концентрации Na<sup>+</sup> – 12 %, Ca<sup>2+</sup> – 28 %, Mg<sup>2+</sup> – 21 %,  $K^+ - 16$  %,  $Li^+ - 14$  %,  $HCO_3^- - 14$  %,  $Cl^- - 13$  %,  $SO_4^{2-} - 13$ 127 %. Отметим, что коэффициенты вариации для концентраций В и Вг- в исследуемых водах не рассчитывались, поскольку определения В были выполнены для небольшого количества проб, а вариабельность концентраций Br<sup>-</sup> была сопоставима с погрешностью метода его определения. Тем не менее выполненные измерения В и Вг- позволили судить о некоторых характерных для Южно-Сахалинского грязевого вулкана диапазонах концентраций этих компонентов. Концентрации Br- находились в интервале от 1.5 до 6.0 мг/л, концентрации В – от 198 до 253 мг/л. Значения изотопных показателей грязевулканических вод изменялись в более широких пределах (табл. 3), коэффициент вариации для  $\delta^{18}$ O составлял 102 %, для δD – 68 %. Наличие такой изменчивости нельзя объяснить погрешностями химико-аналитических исследований, т.е. существуют некоторые природные факторы, которые обусловливают вариации химического состава грязевулканических вод. Учитывая, что речь идет об одном и том же вулкане, где грифоны локализованы на небольшой площади, в меньшей степени это могут быть причины геологического характера (тектоника, стратиграфия и др.).

Полученные в результате мониторинга ряды наблюдений (рис. 3) наглядно отражают динамику гидрогеохимических показателей во времени и в пространстве (в разных грифонах/сальзах вулкана). Видно, что химический состав грязевулканических вод в грифонах/ сальзах не является неизменным во времени. Причем наиболее сильные временные вариации происходят согласованно – для многих гидрогеохимических показателей и в нескольких грифонах/сальзах. Мы полагаем, что основным фактором, вызывающим эти вариации, является выпадение атмосферных осадков.

При подмешивании в грифоны вулкана пресных дождевых вод происходило снижение общей минерализации, а также концентраций всех компонентов ионно-солевого состава грязевулканических вод. Наиболее существенное разбавление грязевулканических вод наблюдалось 15 июля, когда было зафиксировано максимальное количество выпавших осадков за весь

Поморолони			Грифон/сальза		
показатель	1	2	3	4	5
M n/n	22.2-25.0	11.3-24.4	21.0-23.2	20.0-21.6	20.8-22.4
IVI, 17JI	24.3	21.4	22.0	20.9	21.8
VOID VOV/av	19.9-23.7	11.3-23.4	20.3-21.8	<u>19.6–21.6</u>	20.3-22.0
у <b>Э</b> П, МСМ/СМ	см $\frac{19.9-23.7}{21.9}$ $\frac{7.1-7.4}{7.3}$ $\frac{6070-6750}{6588}$ $\frac{73-93}{85}$ $1$ $\frac{73-156}{123}$	19.8	21.0	20.4	21.0
μŢ	7.1-7.4	7.3-7.6	7.0-7.3	7.0-7.3	7.0-7.4
рп	7.3	Грифон/сальза23 $11.3-24.4$ $21.0-23.2$ $21.4$ $22.0$ $11.3-23.4$ $20.3-21.8$ $19.8$ $21.0$ $7.3-7.6$ $7.0-7.3$ $7.5$ $7.2$ $3190-6640$ $5790-6470$ $5920$ $6139$ $52-99$ $100-114$ $88$ $104$ $38-91$ $96-117$ $70$ $106$ $94-260$ $165-222$ $216$ $192$ $5950-13000$ $10650-12050$ $11325$ $11295$ $1940-4310$ $4000-4330$ $3774$ $4194$ $4.0-72$ $1.0-20$ $33$ $7.6$ $3.2-6.8$ $6.7-7.2$ $6.1$ $6.9$	7.2	7.3	
$N_{a}^{+}$ $M_{\pi}^{-}/\pi$	<u>6070–6750</u>	3190-6640	<u>5790–6470</u>	<u>5830–6120</u>	<u>5930–6170</u>
INa, MI7JI	6588	5920	6139	5925	6080
$V^+$ $M^-/\pi$	<u>73–93</u>	<u>52–99</u>	<u>100–114</u>	<u>99–112</u>	<u>74–95</u>
к, мі/л	85	88	104	104	85
C 2 <sup>+</sup> /-	<u>73–156</u>	<u>38–91</u>	<u>96–117</u>	<u>69–101</u>	<u>80–165</u>
Са, мі/л	123	70	106	84	124
$M \sigma^{2+}$ MD/II	<u>248–288</u>	<u>94–260</u>	165-222	<u>159–176</u>	187-217
wig , Mi7Ji	276	216	192	169	206
$HCO - Mr/\pi$	<u>11950–13500</u>	<u>5950–13000</u>	<u>10650–12050</u>	<u>9850–11050</u>	<u>10350–11500</u>
псоз, мі/л	13080	11325	11295	10405	11055
$C^{1-}$ MD/H	3740-4320	<u>1940–4310</u>	4000-4330	<u>3940–4340</u>	<u>3980–4410</u>
СГ, МГ/Л	4119	3774	4194	4209	4219
$SO^{2-}$ $MD/T$	<u>1.0–15</u>	4.0-72	<u>1.0–20</u>	<u>2.0–40</u>	<u>1.0–12</u>
<b>30</b> 4 , м1/л	5.4	33	7.6	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.7
$L_{i}^{+}$ MD/H	<u>6.2–6.9</u>	3.2-6.8	6.7-7.2	<u>6.8–7.3</u>	<u>5.4–6.1</u>
ы, мі/л	6.7	6.1	6.9	7.0	5.7

Таблица 1. Геохимические показатели вод из грифонов/сальз Южно-Сахалинского грязевого вулкана с регулярным опробованием.

*Примечание.* УЭП – удельная электрическая проводимость, приведенная к 25 °C; М – общая минерализация (сумма главных ионов). В числителе дроби указаны минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее значение.

Таблица 2. Геохимические по	жазатели вод из грифонов/	сальз Южно-Сахалинского	о грязевого вулкана	с нерегуляр-
ным опробованием.				

Покаратони	Грифон/сальза									
Показатель	6	6	7	8	9	10	11	12	13	родник
Дата	03.06	01.07	15.07	29.07	12.08	28.08	03.06	29.07	23.09	26.08
М, г/л	20.9	23.7	7.9	24.0	21.8	18.6	19.8	22.3	21.6	0.2
УЭП, мСм/см	20.2	23.1	8.5	23.2	21.7	18.5	19.3	21.9	21.8	0.2
pН	7.2	7.3	7.4	7.3	7.4	7.3	7.2	7.2	7.2	7.0
Na <sup>+</sup> , мг/л	5670	6460	2160	6570	6110	5170	5320	6210	6110	17
К <sup>+</sup> , мг/л	80	87	36	92	95	82	50	107	87	0.5
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	91	116	31	128	94	82	97	136	130	26
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	228	270	79	255	201	218	229	200	210	4.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	11200	12600	4200	12800	11150	9750	10650	11450	11050	105
Cl <sup>-</sup> , мг/л	3650	4130	1320	4190	4130	3200	3470	4200	4010	19
SO4 <sup>2–</sup> , мг/л	19	7.0	40	2.0	13	92	8.0	4.0	3.0	7.5
Li <sup>+</sup> , мг/л	5.8	6.6	2.2	6.6	6.4	5.5	5.1	6.7	5.7	0.005

Примечание. УЭП – удельная электрическая проводимость, приведенная к 25 °C; М – общая минерализация (сумма главных ионов).

период проведения мониторинга (рис. 3). Общая минерализация, а также концентрации основных анионов и катионов в нескольких грифонах/сальзах в этот день понизились на 10–50 % относительно предыдущего опробования. Менее существенное разбавление грязевулканических вод было установлено при опробованиях 3 июня и 12 августа. Это подтверждают и результаты измерения УЭП (табл. 1). Значения УЭП и общей минерализации (сумма концентраций главных ионов) демонстрируют высокую сходимость – коэффициент корреляции Пирсона между этими показателями составляет 0.97. Таким образом, согласованное

Cruthou / 20 H Do	Пото	δ <sup>18</sup> O, ‰	δD, ‰
трифон/сальза	дата	SMOW	SMOW
1	01.07.	7.3	-19
1	15.07	4.6	-29
1	12.08	7.2	-15
1	23.09	6.2	-20
2	15.07	-5.5	-74
2	12.08	2.2	-36
3	15.07	6.0	-22
3	12.08	6.5	-20
4	15.07	5.5	-22
4	12.08	5.7	-20
4	23.09	4.8	-27
5	15.07	6.6	-20
5	12.08	6.8	-15
7	15.07	-8.4	-82
8	29.07	6.9	-21
9	12.08	5.5	-23
12	29.07	6.5	-21

Таблица 3. Изотопные показатели (б<sup>18</sup>О, бD) вод из разных грифонов/сальз Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

изменение значений УЭП и общей минерализации дополнительно свидетельствует о достоверности и точности полученных нами данных о содержании растворенных солей в исследуемых водах.

Степень разбавления грязевулканических вод дождевыми водами в разных грифонах/сальзах вулкана может различаться во время одного и того же опробования. На это может оказывать влияние целый ряд факторов. Прежде всего, в некоторые грифоны/сальзы возможно дополнительное поступление дождевых вод с поверхностным стоком. В этом случае важное значение имеют морфологические характеристики грифонов/сальз (при достаточной высоте конусов грифонов поступление в них дождевых вод с поверхностным стоком будет ограничено), а также микрорельеф грязевого поля (грифоны/сальзы, расположенные в понижениях, больше всего подвержены влиянию вод поверхностного стока). Кроме того, уровень активности грифонов/сальз также выступает важным фактором, оказывающим влияние на степень разбавления грязевулканических вод дождевыми водами. В грифонах/ сальзах с высокой активностью (т.е. при интенсивной разгрузке флюидов) обновление водогрязевой смеси будет происходить быстрее, чем в грифонах/сальзах с низкой активностью. Мы полагаем, что поступление в грифоны/сальзы разгружающих соленые грязевулканические воды пресных дождевых вод приводит к формированию в них вертикальной неоднородности растворенных солей. Наличие градиента концентраций вызывает взаимное диффузное перемешивание вод, направленное на установление равновесного распределения диффундирующих компонентов. Вероятно также, что разгрузка грязевулканических газов будет усиливать процесс перемешивания вод, но и, как уже было указано выше, способствовать более быстрому вытеснению разбавленной водогрязевой смеси из грифонов.

Идентификация случаев разбавления грязевулканических вод атмосферными осадками приобретает большое значение на этапе интерпретации геохимических данных. Примешивание пресных метеорных вод искажает корреляционные зависимости между геохимическими показателями в грязевулканических водах. Происходящее при разбавлении понижение концентраций всех компонентов ионно-солевого состава закономерно приводит к сильным положительным корреляциям практически между всеми этими компонентами (табл. 4). Тогда как для неразбавленных грязевулканических вод корреляционные связи между многими компонентами ионно-солевого состава отсутствуют (табл. 5). Это хорошо видно на примере наличия/отсутствия корреляций между концентрациями Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> (рис. 4, a), а также между HCO,<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> (рис. 4,  $\delta$ ), в разбавленных и неразбавленных грязевулканических водах. Учитывая сказанное, для получения корректных выводов о закономерностях формирования химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана мы разделили исследуемые грязевулканические воды на две группы – неразбавленные и разбавленные атмосферными осадками.

Разделение грязевулканических вод на две указанные группы производилось по геохимическим и изотопным показателям. К первой группе были отнесены воды с концентрацией Cl более 4 г/л (47 проб), ко второй – воды, концентрация Cl в которых не превышала 4 г/л (12 проб). Именно при концентрации Cl около 4 г/л происходит изменение характера корреляционных зависимостей между Cl и другими компонентами химического состава грязевулканических вод (рис. 4). Грязевулканические воды, разбавленные атмосферными осадками, характеризуются также более низкими значениями изотопных показателей (рис. 5). Для разбавленных грязевулканических вод наблюдается сильная положительная корреляция между  $\delta^{18}O$ и Cl- (рис. 6). Это еще одно подтверждение нашего вывода о возможности использования концентрации Cl- в качестве критерия для выделения разбавленных и неразбавленных грязевулканических вод. Этот критерий удобен хотя бы потому, что изотопных данных для исследуемых вод у нас существенно меньше. Для неразбавленных грязевулканических вод положитель-



**Рис. 3.** Вариации геохимических показателей вод регулярно опробованных грифонов/сальз Южно-Сахалинского грязевого вулкана в сопоставлении с суммарным количеством выпавших осадков (в миллиметрах) за двое суток до отбора проб.

Таблица 4. Матрица коэффициентов корреляции Пирсона для геохимических показателей вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (разбавленные атмосферными осадками).

	Μ	pН	Cl-	$HCO_3^-$	$Na^+$	$K^+$	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	Li <sup>+</sup>
М	1.00								
pН	-0.30	1.00							
$Cl^-$	0.98	-0.34	1.00						
$HCO_3^-$	0.99	-0.30	0.95	1.00					
$Na^+$	0.99	-0.28	0.99	0.98	1.00				
$K^+$	0.80	-0.04	0.84	0.75	0.85	1.00			
$Ca^{2+}$	0.82	-0.59	0.78	0.83	0.80	0.46	1.00		
$Mg^{2+}$	0.93	-0.35	0.85	0.96	0.90	0.60	0.86	1.00	
Li <sup>∓</sup>	0.95	-0.24	0.96	0.92	0.97	0.91	0.66	0.81	1.00

Примечание. М – общая минерализация. Жирным шрифтом выделены средние и высокие значения коэффициентов корреляции. Статистически незначимые элементы матрицы выделены курсивом (для уровня значимости 0.05).

Таблица 5. Матрица коэффициентов корреляции Пирсона для геохимических показателей вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (не разбавленные атмосферными осадками).

	Μ	pН	Cl <sup>-</sup>	$\mathrm{HCO}_3^-$	$Na^+$	$K^+$	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	Li <sup>+</sup>
М	1.00								
pН	0.13	1.00							
$Cl^{-}$	0.05	-0.29	1.00						
$HCO_3^-$	0.99	0.16	-0.05	1.00					
$Na^+$	0.97	0.15	-0.005	0.95	1.00				
$K^+$	-0.41	-0.02	0.22	-0.44	-0.37	1.00			
$Ca^{2+}$	0.31	-0.53	0.11	0.28	0.26	-0.52	1.00		
$Mg^{2+}$	0.95	0.15	-0.11	0.95	0.93	-0.61	0.35	1.00	
$Li^+$	0.15	-0.11	0.09	0.14	0.19	0.65	-0.35	-0.03	1.00

Примечание. См. табл. 4.



Рис. 4. Соотношение Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> (a), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> ( $\delta$ ) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

*I* – неразбавленные воды; *2* – разбавленные воды; *3* – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных вод; *4* – линейная регрессионная зависимость для разбавленных вод.



Рис. 5. Изотопный состав кислорода и водорода исследуемых вод при гидрогеохимическом мониторинге Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

1 – неразбавленные грязевулканические воды; 2 – разбавленные грязевулканические воды; 3 – воды из родника, расположенного у подножия вулкана; 4 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных грязевулканических вод; 5 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных грязевулканических вод; 5 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных грязевулканических вод; 5 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных грязевулканических вод; 5 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных грязевулканических вод. Пунктирной линией отмечена область, соответствующая значениям δ<sup>18</sup>О и δD в водах грязевых вулканов из разных регионов мира [14]; эллипсом показана область наиболее типичных значений δ<sup>18</sup>O и δD в грязевулканических водах [14].



**Рис. 6.** Соотношение значений  $\delta^{18}$ О и концентрации Cl<sup>-</sup> в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

I – неразбавленные воды; 2 – разбавленные воды; 3 – линейная регрессионная зависимость для неразбавленных вод; 4 – линейная регрессионная зависимость для разбавленных вод.

ная корреляция между  $\delta^{18}$ O и Cl<sup>-</sup> заметно слабее. Линейные тренды для разбавленных и неразбавленных вод на диаграмме  $\delta^{18}$ O–Cl<sup>-</sup> имеют разные углы наклона (рис. 6). На диаграмме  $\delta^{18}$ O– $\delta$ D фигуративные точки, соответствующие разбавленным и неразбавленным грязевулканическим водам, также образуют два самостоятельных линейных тренда, имеющих разные углы наклона (рис. 5). Таким образом, даже для неразбавленных вод наблюдаются некоторые вариации их изотопного состава. По совокупности представленных данных мы можем предположить, что изотопный состав грязевулканических вод контролируется не только процессами разбавления–испарения, но и какими-то дополнительными факторами (например, активностью грифонов/сальз). Данное предположение для своей проверки нуждается в большем количестве изотопных данных.

Несмотря на близость пространственного расположения опробованных грифонов/сальз, в химическом составе разгружаемых ими вод были выявлены определенные различия. Мы полагаем, что эти различия обусловлены разным уровнем активности исследуемых грифонов/сальз Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Для грязевулканических вод более активных грифонов/сальз характерны повышенные концентрации  $HCO_3^-$ , Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> (табл. 1, рис. 3). В частности, разница в средних концентрациях  $HCO_3^$ для наиболее контрастных по степени активности грифонов/сальз (между 1 и 4) составляет 2.8 г/л. Аналогичное сопоставление концентрации Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>



**Рис. 7.** Соотношение концентраций Na<sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (a), Mg<sup>2+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\delta$ ) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана (не разбавленных атмосферными осадками).

1-13 - номера грифонов/сальз.

демонстрирует различия более чем на 700 и 110 мг/л, соответственно. В то же время концентрация Cl<sup>-</sup> во всех грифонах/сальзах примерно одинакова и не зависит от их активности. Известно, что Cl<sup>-</sup> является консервативным анионом, который используется для оценки происхождения подземных вод, а также применяется в качестве своеобразного трассера процессов массопереноса в гидрогеологических структурах [18]. Поэтому установленные различия в концентрациях  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  трудно объяснить поступлением в разные грифоны/сальзы подземных вод из разных источников (например, из более глубоких горизонтов).

Анализ корреляций между геохимическими показателями грязевулканических вод, не разбавленных атмосферными осадками, показывает, что содержание Na<sup>+</sup> в них отчетливо коррелирует с концентрацией НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> (рис. 7, *a*). Тогда как зависимость содержаний Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> отсутствует для всех грифонов/ сальз (рис. 8, а). Кроме того, корреляционная связь была выявлена также между  $HCO_3^-$  и  $Mg^{2+}$  (рис. 7,  $\delta$ ), но при этом отсутствует корреляция между Mg<sup>2+</sup> и СІ<sup>−</sup> (рис. 8,  $\delta$ ). Таким образом, в водах с наиболее высоким содержанием НСО3- наблюдаются наиболее высокие концентрации Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Отсутствие зависимости между концентрациями Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, а также между Mg<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup>, ставит вопрос о дополнительном источнике поступления Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в грязевулканические воды. Отметим, что для неразбавленных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана выявлена также положительная корреляция между концентрациями HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и бора; коэффициент корреляции Пирсона между этими показателями составляет 0.97. Наблюдается тенденция увеличения содержания бора в грязевулканических водах и по мере возрастания значений  $\delta^{18}$ О; коэффициент корреляции Пирсона между этими показателями составляет 0.81. Следовательно,  $\delta^{18}$ О и содержание бора в исследуемых водах тоже может зависеть от активности грифонов/сальз. Однако вопрос о статистической значимости этих закономерностей остается открытым в силу малой выборки имеющихся данных. Для более надежных выводов по данному вопросу требуется проведение дополнительных исследований для получения выборки гидрогеохимических данных большего объема.

Дополнительное поступление Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в грязевулканические воды является, вероятно, следствием постседиментационных преобразований, происходящих в системе «вода-порода-газ» в выводящих каналах вулкана. Известно, что большое значение на процессы взаимодействия в системе «вода-порода-газ» оказывает концентрация растворенного в водах СО, [31]. Растворенный СО, активно вступает в реакцию с водовмещающими породами, вызывая растворение, осаждение и преобразование минералов. Экспериментальные исследования по изучению химизма растворенного в водах СО<sub>2</sub>, проводимые для оценки возможности захоронения углекислого газа в гидрогеологических структурах, показывают, что СО, способствует растворению подземными водами карбонатных и алюмосиликатных пород [26, 28, 29, 35]. По результатам этих исследований установлено, что закачка СО,



**Рис. 8.** Соотношение концентраций Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> (*a*), Mg<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup> (*δ*) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана (не разбавленных атмосферными осадками).

Условные обозначения на рис. 7.

в пласты горных пород (водоносные горизонты) приводит к вариациям значений pH в подземных водах, а также к повышению в них концентраций  $HCO_3^{-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  и некоторых микрокомпонентов.

Существенное влияние на формирование химического состава подземных вод может оказывать минеральный состав водовмещающих пород. Известно, что значительная часть твердых выбросов грязевых вулканов состоит из глинистых минералов - монтмориллонита и иллита [23, 27]. 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 для контрольных образцов, подверженных воздействию СО<sub>2</sub>, в водном растворе наблюдалось значительное повышение концентраций Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $H_2SiO_2$  [36]. Кроме того, в этом же исследовании для сравнения параллельно проводился аналогичный эксперимент, в котором вместо углекислого газа использовался аргон. В этом случае отмечаются небольшие изменения концентраций Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и почти полное отсутствие изменения концентраций Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> в водном растворе. Другими экспериментальными исследованиями [37] было также продемонстрировано, что при поступлении СО, в подземные воды происходит растворение силикатных и карбонатных пород, при котором в водном растворе увеличивается содержание Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Fe. При этом отмечается, что растворение в воде глинистых, силикатных и карбонатных пород в присутствии СО, происходит с гораздо большей скоростью, чем без СО, [37].

Таким образом, можно полагать, что поступление CO<sub>2</sub> в грязевулканические очаги Южно-Сахалинского вулкана, а также его миграция по выводящим каналам вулкана к земной поверхности, оказывают существенное влияние на формирование химического состава разгружаемых грязевулканических вод. Растворенный CO<sub>2</sub> является причиной увеличения концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в грязевулканических водах, а также способствует более интенсивному гидролизу вмещающих пород, что приводит к поступлению дополнительного Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в водный раствор, при этом концентрация Cl<sup>-</sup> в грязевулканических водах остается постоянной. Соответственно, значения отношений HCO<sub>3</sub>/Cl, Na/Cl и Mg/Cl при увеличении активности грифонов вулкана будут возрастать.

Отметим, что вариации гидрогеохимических показателей обнаруживаются и на других грязевых вулканах при проведении на них систематических опробований. В частности, такие вариации во времени и в пространстве (в разных грифонах/сальзах одного вулкана) были установлены на грязевом вулкане Lei-Gong-Huo (о. Тайвань), воды которого принадлежат к Cl-Na-Ca типу [25]. Здесь проводилось до 11 опробований в течение 15 месяцев из 7 групп грифонов. При этом строгая система опробования грифонов/сальз, к сожалению, отсутствовала. Не проводился также анализ влияния на химический состав грязевулканических вод таких факторов, как разбавление при выпадении атмосферных осадков или концентрирование при испарении в грифонах/сальзах с очень низкой активностью. Значения коэффициентов вариации для основных компонентов химического состава грязевулканических вод (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) для вулкана Lei-Gong-Huo сопоставимы с таковыми Южно-Сахалинского вулкана. В газовых выбросах вулкана Lei-Gong-Huo преобладает CH<sub>4</sub> – поэтому концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в грязевулканических водах довольно небольшие (порядка 100 мг/л). В целом, различия в дизайне гидрогеохимических исследований, а также в химическом составе разгружаемых вод и газов, не позволяют проводить какие-то прямые аналогии между вулканом Lei-Gong-Huo и Южно-Сахалинским вулканом. Однако обсуждаемые исследования показывают, что химический состав грязевулканических вод имеет определенную вариабельность, причины которой необходимо изучать.

Исключая случаи разбавления атмосферными осадками, идентификация которых выполнялась предложенным нами способом, можно определить диапазон вариаций химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, обусловленных, по нашему мнению, главным образом взаимодействием вода-порода-газ в грязевулканическом канале. Величина общей минерализации грязевулканических вод, не разбавленных атмосферными осадками, в мае-сентябре 2015 г. составляла от 20.5 до 25 г/л, значения рН варьировали от 7.0 до 7.6. Концентрация НСО, изменялась от 10 до 13.5 г/л,  $Cl^-$  – от 4.0 до 4.4 г/л,  $Na^+$  – от 5.8 до 6.8 г/л, Mg<sup>2+</sup> – от 159 до 288 мг/л, Ca<sup>2+</sup> – от 53 до 165 мг/л, К<sup>+</sup> – от 73 до 114 мг/л. Содержания измеренных микрокомпонентов, таких как B, Li<sup>+</sup> и Br<sup>-</sup>, находились в диапазонах 213-253, 5.4-7.3 и 5-6 мг/л, соответственно. Видно, что эти диапазоны являются достаточно узкими и сохраняются на всем протяжении наших исследований. Таким образом, выполненные мониторинговые наблюдения позволили получить представительные геохимические данные для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период грифонно-сальзовой активности.

Довольно узкие диапазоны концентраций компонентов химического состава грязевулканических вод (не разбавленных атмосферными осадками) могут свидетельствовать о стабильности водного питания Южно-Сахалинского вулкана. В связи с этим важным является вопрос о локализации резервуара, из которого осуществляется разгрузка грязевулканических вод. Ориентировочно глубину залегания грязевулканического резервуара можно определить, используя расчетные пластовые температуры и величину геотермического градиента для исследуемой территории. Установлено, что глубинные температуры формирования грязевулканических вод, рассчитанные с помощью Mg-Li гидрохимического геотермометра, находятся в диапазоне от 100 до 111 °С (рис. 9). Согласно полученным пластовым температурам и значению регио-



Рис. 9. Соотношение концентраций СГ и температур формирования вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, рассчитанных по Mg-Li геотермометру.

Условные обозначения на рис. 6.

нального геотермического градиента [1], положение грязевулканического резервуара Южно-Сахалинского вулкана соответствует глубине 2.5–2.8 км. Таким образом, полученные данные позволяют говорить о постоянстве глубин, из которых осуществляется разгрузка грязевулканических вод. Выполнив дополнительные расчеты пластовых температур для проб грязевулканических вод, разбавленных дождевыми водами на земной поверхности, были получены значения в интервале от 89 до 111 °С (рис. 9). Видно, что разбавление грязевулканических вод атмосферными осадками может привести к занижению расчетных пластовых температур (для некоторых проб более чем на 10 °С) и установленных на их основании глубин генерации грязевулканических вод.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В мае–сентябре 2015 г. с периодичностью один раз в 14 дней нами был проведен гидрогеохимический мониторинг для нескольких грифонов/сальз Южно-Сахалинского грязевого вулкана, имеющих разную степень активности. По результатам мониторинга получены временные ряды наблюдений, характеризующие динамику гидрогеохимических показателей во времени и в пространстве (в разных грифонах/сальзах вулкана). Установлено, что грязевулканическим водам присуща определенная пространственно-временная вариабельность химического состава. Вариации химического состава грязевулканических вод во времени обусловлены главным образом их разбавлением пресными метеорными водами на поверхности вулкана в периоды выпадения атмосферных осадков. При подмешивании метеорных вод наблюдалось согласованное уменьшение концентраций основных анионов и катионов, а также значений  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D в грязевулканических водах. В случае наибольшего зафиксированного нами разбавления общая минерализация грязевулканических вод снизилась более чем на 50 %. Это показывает, что искажение химического состава грязевулканических вод под влиянием атмосферных осадков может быть очень сильным. Следовательно, для корректной интерпретации гидрогеохимических данных важно иметь алгоритм идентификации таких разбавлений. Пространственные вариации химического состава грязевулканических вод проявляются в статистически значимых и устойчивых во времени различиях концентраций некоторых анионов (HCO,-) и катионов (Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>) в разных грифонах/сальзах Южно-Сахалинского вулкана. В водах более активных грифонов/сальз концентрации Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Mg<sup>2+</sup> могут быть соответственно на 12, 26 и 65 % выше, чем в водах грифонов/сальз с низкой активностью. Можно полагать, что установленные различия в гидрогеохимических показателях, обусловленные изменениями интенсивности разгрузки грязевулканических флюидов, могут использоваться в качестве индикаторов грязевулканической активности. Эти же закономерности могут быть интересны и для декарбонизационных проектов при разработке системы мониторинга утечек СО,, поскольку Южно-Сахалинский грязевой вулкан является природным аналогом подземного хранилища СО<sub>2</sub>. Выполненные мониторинговые наблюдения позволили определить критерии для идентификации случаев разбавления метеорными водами и получить репрезентативные данные о химическом составе неразбавленных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период грифонно-сальзовой активности. Полученные данные свидетельствуют о стабильности источника водного питания грязевого вулкана, который, согласно Mg-Li гидрохимическому геотермометру, локализован в достаточно узком диапазоне глубин – от 2.5 до 2.8 км.

Полевые работы и химико-аналитические исследования выполнены в рамках государственного задания ИМГиГ ДВО РАН; визуализация, статистический анализ и интерпретация гидрогеохимических данных выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-47-00035.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Веселов О.В., Соинов В.В. Тепловой поток Сахалина и Южных Курильских островов // 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.

- Гидрогеология СССР. Т. XXXIV. Остров Сахалин / Ред. Е.Г. Чаповский, О.В. Равдоникас. М.: Недра, 1972. 344 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // Докл. АН. 2011. Т. 440, № 2. С. 256–261.
- Ершов В.В. К вопросу об изменчивости химического состава сопочных вод (на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана) // Тихоокеан. геология. 2017. Т. 36, № 1. С. 80–88.
- 5. Ершов В.В., Бондаренко Д.Д. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокринология. 2020. № 3. С. 23–35.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.
- Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512.
- Мельников О.А. Структура и геодинамика Хоккайдо-Сахалинской складчатой области. М.: Наука, 1987. 96 с.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // Тихоокеан. геология. 1989. № 3. С. 42–49.
- Мельников О.А. Южно-Сахалинский газоводолитокластитовый («грязевой») вулкан – уникальный объект Природы на Дальнем Востоке России (путеводитель экскурсии на вулкан для участников международного научного симпозиума 24–28 сентября 2002). Южно-Сахалинск: ИМГиГ СахНЦ ДВО РАН, 2002. 48 с.
- Мельников О.А., Ершов В.В., Ким Чун Ун, Сен Рак Се. 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.
- Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // Докл. АН. 2017. Т. 477, № 5. С. 586–589.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. Глобальные закономерности формирования изотопного состава (δ<sup>18</sup>O, δD) грязевулканических вод // Вестн. КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. 2017. № 2 (34). С. 49–60.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин. Геосистемы переходных зон. 2020. Т. 4, № 3. С. 321–350.

- 16. Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимические критерии поиска и разработки углеводородных месторождений: обзор, анализ и перспективы использования на острове Сахалин // Геосистемы переходных зон. 2021. Т. 5, № 4. С. 361–377.
- Сирык И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. М.: Наука, 1968. 248 с.
- Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М.: Недра, 1974. 264 с.
- Харахинов В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона. М.: научный мир, 2010. 276 с.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4 (30). С. 5–27.
- 21. Юрчик И.И., Новиков Д.А., Жарков Р.В. О возможности реализации проектов ССЅ в пределах Сусунайского межгорного бассейна (о. Сахалин) // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIX Международный научный конгресс: сборник материалов в 8 т. Т. 2: Международная научная конференция «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология». Новосибирск: СГУТиТ. 2023. С. 308–315.
- 22. Rp5.ru. [Электронный ресурс]. URL: https://rp5.ru/Архив\_погоды\_в\_Южно-Сахалинске (дата обращения: 18.05.2023).
- Babadi M.F., Mehrabi B., Tassi F., Cabassi J., Vaselli O., Shakeri A., Pecchioni E., Venturi S., Zelenski M., Chaplygin I. Origin of fluids discharged from mud volcanoes in SE Iran // Marine and Petroleum Geology. 2019. V. 106. P. 190–205.
- Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. V. 114. P. 29–51.
- 25. Chao H.-C., You C.-F., Lin I.-T., Liu H.-C., Chung L.-H., Huang C.-C., Chung C.-H. Two-End-Member Mixing in the Fluids Emitted From Mud Volcano Lei-Gong-Huo, Eastern Taiwan: Evidence From Sr Isotopes // Frontiers in Earth Science. 2022. V. 9. 570436.
- 26. Derakhshan-Nejad Z., Sun J., Yun S., Lee G. Potential CO<sub>2</sub> intrusion in near-surface environments: a review of current research approaches to geochemical processes // Environmental Geochemistry and Health. 2019. V. 41. P. 2339–2364.
- Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63, N 7/8. P. 1023–1038.

- Gaus I. Role and impact of CO<sub>2</sub>-rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks // International J. of Greenhouse Gas Control. 2010. V. 4. P. 73–89.
- Gupta P.K., Yadav B. Leakage of CO<sub>2</sub> from geological storage and its impacts on fresh soil–water systems: a review // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 12995–13018.
- 30. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: Naeser N.D., McCulloh T.H. (Ed.), Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case Histories. New York: Springer, 1989. P. 99–117.
- 31. Kharaka Y.K., Thordsen J.J., Kakouros E., Ambats G., Herkelrath W.N., Beers S.R., Birkholzer J.T., Apps J.A., Spycher N.F., Zheng L., Trautz R.C., Rauch H.W., Gullickson K.S. Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO<sub>2</sub> at the ZERT field site, Bozeman, Montana // Environmental Earth Sciences. 2010. V. 60. P. 273–284.
- 32. Kopf A.J. Significance of mud volcanism // Reviews Geophysics. 2002. V. 40, N 2. P. 2-1–2-52.
- Mazzini A., Etiope G. Mud volcanism: An updated review // Earth-Science Reviews. 2017. V. 168. P. 81–112.
- 34. Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O., Tassi G.F. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (centralnorthern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications // Tectonophysics. 2000. V. 319. № 3. P. 199–222.
- 35. Rillard J., Pourret O., Censi P., Inguaggiato C., Zuddas P., Toulhoat P., Gombert P., Brusca L. Behavior of rare earth elements in an aquifer perturbed by CO<sub>2</sub> injection: Environmental implications // Science of the Total Environment. 2019. V. 687. P. 978–990.
- 36. Sendula E., Páles M., Szabó B.P., Udvardi B., Kovács I., Kónya P., Freiler A., Besnyi A., Király C., Székely E., Szabó C., Falus G. Experimental Study of CO<sub>2</sub>-saturated Water – Illite/ Kaolinite/Montmorillonite System at 70–80 °C, 100–105 Bar // Energy Procedia. 2017. V. 114. P. 4934–4947.
- 37. Szabó Z., Hellevang H., Király C., Sendula E., Kónya P., Falus G., Török S., Szabó C. Experimental-modelling geochemical study of potential CCS caprocks in brine and CO<sub>2</sub>-saturated brine // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2016. V. 44. P. 262–275.

Рекомендована к печати О.В. Чудаев после доработки 10.10.2024 г. принята к печати 29.12.2024 г.

# DYNAMICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE WATERS EMITTED FROM YUZHNO-SAKHALINSK MUD VOLCANO (SAKHALIN ISLAND) DURING GRYPHON-SALSA ACTIVITY

O.A. Nikitenko<sup>a,b</sup>, V.V. Ershov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia <sup>b</sup>Geological Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: nikitenko.olga@list.ru, valery\_ershov@mail.ru

The article presents the results of hydrogeochemical monitoring conducted on Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (Sakhalin Island) during the field season (May-September) in 2015. Samples of mud erupted by Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano were taken once every 14 days from five gryphons/salsas with different levels of activity. Single samples were taken additionally from eight other gryphons/salsas on the volcano. It is shown that mud volcanic waters are characterized by variability of the chemical composition in time and within the mud field area (in different gryphons/salsas). Variations of the chemical composition of mud volcanic waters in time are due to their dilution by fresh atmospheric precipitation on the volcano field. In this case, there is a coordinated decrease in the total mineralization (sometimes by more than 50 %), concentrations of all components of the chemical composition and  $\delta^{18}$ O and  $\delta$ D values of mud volcanic waters. For correct interpretation of hydrogeochemical data, a method of separating such diluted mud volcanic waters into a separate sample is proposed. The method is based on tracking changes in the correlations between the conservative anion Cl<sup>-</sup> and other components of the chemical composition of mud volcanic waters. Variations of the chemical composition of mud volcanic waters within the mud field area are mainly due to different levels of activity of the sampled gryphons/salsas. The flow of large amounts of CO,, which dominates in the gas emissions from Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano, into some gryphons/salsas leads to an increase in the concentrations of some anions and cations in mud volcanic waters. In the waters of more active gryphons/salsas, the increase in Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Mg<sup>2+</sup> concentrations can be as high as 12.26 and 65 %, respectively, compared to the waters of less active gryphons/salsas. At the same time, the Cl<sup>-</sup> concentration is approximately the same for all gryphons/salsas, i.e. does not depend on their activity. The obtained regularities testify to the possibility of using hydrogeochemical indicators for regime observations of mud volcanic activity and monitoring of underground CO2 storages, since Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano studied in this work is their natural equivalent.

# *Key words*: mud volcanoes, groundwater, isotopic and chemical composition, water–rock–gas interaction, carbon dioxide, monitoring, Sakhalin.