

ГЕНЕЗИС ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЮГА О. САХАЛИН: ПО ДАННЫМ ИЗОТОПИИ ХЛОРА И БОРА

Г.А. Челноков¹, В.Ю. Лаврушин¹, У. Ма², Х. Ма³, Н.А. Харитонова^{4,5}, И.В. Брагин⁴,
А.А. Павлов⁴, G. Zheng^{3,6}

¹Геологический институт РАН, Москва, Россия; e-mail: geowater@mail.ru

²Salt Lake Chemistry Analysis and Test Centre, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, China

³Northwest Institute of Eco-Environment and Resources China Academy of Sciences, Lanzhou, China

⁴Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁶School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, China

Поступила в редакцию 16 января 2025 г.

В статье, наряду с химическим составом и изотопией (^{18}O , D и ^3H), представлены первые данные о содержании и закономерностях распределения стабильных изотопов хлора (^{37}Cl) и бора (^{11}B) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения углекислых минеральных вод (о. Сахалин). Показано, что исследуемые воды относятся к формационным, а вариации их химического состава и изотопных характеристик (^3H) связаны с взаимодействием вода-порода-газ при незначительном влиянии атмосферных осадков. Впервые проведенные измерения изотопов хлора и бора позволили установить, что формирование вод в обоих случаях происходит в результате взаимодействия воды с горными породами морского генезиса, без влияния ювенильных или субдукционных вод, а также вулканических газов. Источником хлора в водах являются эвапориты морских осадочных толщ мезозоя и кайнозоя. На основе полученных значений $\delta^{11}\text{B}$ и $\delta^{18}\text{O}$ источником поступления бора в воды являются процессы преобразования глин (иллитизация смектита), в Синегорских минеральных водах дополнительным источником бора могут являться морские бораты. Наблюдаемые вариации изотопных значений бора в минеральных и грязевулканических водах объясняются существенной разницей геологических условий исследуемых объектов. На основании комплекса изотопно-геохимических данных предложена схема формирования изотопно-химического состава вод Синегорского месторождения и Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Ключевые слова: грязевой вулкан, изотопы бора, изотопы хлора, минеральные воды, генезис, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия подземных минеральных вод так же, как и грязевулканических флюидов (вод и газов) о. Сахалин, изучается уже на протяжении длительного времени [1, 2, 5, 6, 13–18, 27, 28, 59 и др.], но все еще содержит много вопросов, касающихся генезиса вещества и его источников. Южная часть о. Сахалин предоставляет редкую возможность для изучения сразу двух уникальных природных объектов – Южно-Сахалинского грязевого вулкана (ЮСГВ) и Синегорского месторождения углекислых минеральных вод (СМВ) (рис. 1). По данным химических анализов вод

этих объектов, еще в 1954 г. В.В. Аверьев [1] предположил единые процессы их происхождения, он писал: «...на основании гидродинамических аналогий можно полагать, что водовмещающими породами являются песчаники и аргиллиты верхнего мела, так как в 3.5 км к югу от Синегорского месторождения с этой толщей связан выход углекисло-метановых сопочных вод, которые по своему составу чрезвычайно близки к синегорским и отличаются от них лишь отсутствием мышьяка». С развитием изотопно-геохимических методов были получены данные, также указывающие на единый генезис водной и газовой составляющих данных объектов [16, 27, 28]. Исследованием

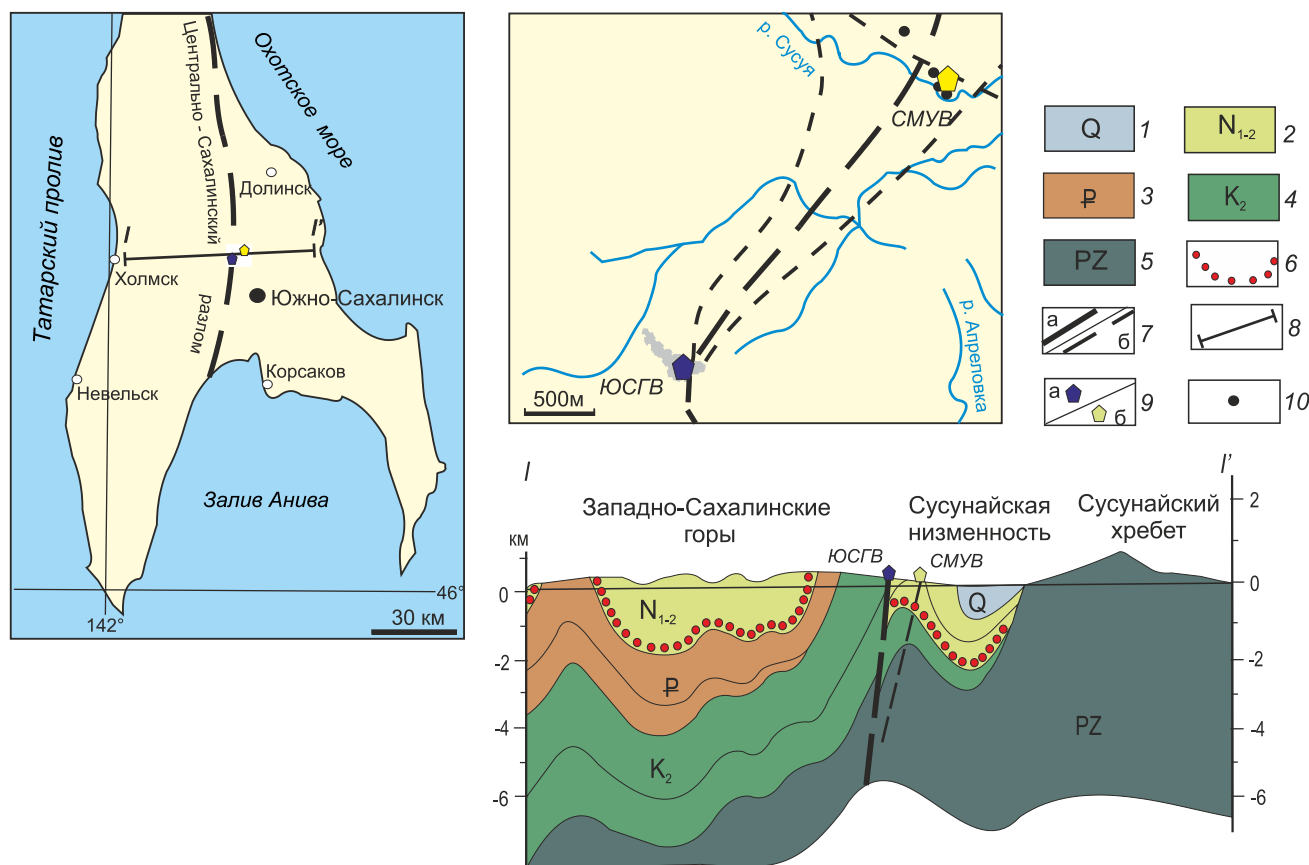


Рис. 1. Обзорная карта района исследований и геологический разрез [5, 12].

Отложения: 1 – четвертичные, 2 – неогена, 3 – палеогена, 4 – верхнего мела, 5 – палеозоя; 6 – доскладчатые щелочные интрузии; 7 – разломы: а – Центрально-Сахалинский разлом, б – оперяющие разломы; 8 – линия разреза; 9 – объекты исследований: а – Южно-Сахалинский грязевой вулкан (ЮСГВ), б – Синегорское месторождение углекислых минеральных вод (СМУВ); 10 – скважины, вскрывающие минеральную воду.

редкоземельных элементов в водах было выдвинуто предположение, что химический состав углекислых вод Синегорского месторождения формируется в результате взаимодействия воды с породами морского генезиса без участия современных вод, а фракционирование РЗЭ в водах грязевого вулкана объясняется их опреснением [27]. Сезонный мониторинг макроэлементов в водах грязевого вулкана показал, что вариации химического состава грязевулканических вод обусловлены разбавлением в периоды выпадения атмосферных осадков [14]. При очевидном влиянии гипергенных факторов на химический состав флюидов, установление глубинных источников элементов в грязевулканических и минеральных водах является фундаментальной научной задачей, от решения которой зависит дальнейшее направление развития гидрогеохимических идей.

Изотопы хлора ($\delta^{37}\text{Cl}$) используются в качестве индикатора многих геологических процессов: рециркуляции коры в мантию или океан [37, 64], гидротер-

мальных процессов [23, 30], взаимодействия воды и породы [55], происхождения солености во флюидных включениях [21], истории флюидов в океанической коре и осадках [24], циркуляции флюидов в процессе субдукции и магматических флюидов в вулканической области [52] и многих других [50].

Стабильные изотопы бора ($\delta^{11}\text{B}$) за последние четыре десятилетия также показали себя как эффективные геохимические индикаторы эволюции подземных вод осадочных бассейнов [22, 58, 62, 65 и др.] и могут быть использованы для различения морских и не морских осадочных сред, процессов взаимодействия морская вода-порода, палеорекопструкций, экологических задач и т.д.

Относительно грязевых вулканов мира, изотопия хлора и бора изучена слабо и неравномерно. Исследования затрагивали Керчь-Таманскую область грязевого вулканизма [10, 38, 39], грязевые вулканы северо-восточной части Тибета [40], подводные вулканы восточного и западного побережья Атлантиче-

ского океана [35, 43], Тихого океана (Япония) [44], а также о. Тайвань [26]. В данной работе мы обсуждаем первые определения изотопов хлора и бора в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения минеральных вод (о. Сахалин) совместно с другими изотопно-геохимическими характеристиками вод.

Основные цели исследования заключались в определении источников поступления хлора и бора в изученных водах, а также установлении факторов, влияющих на формирование изотопно-геохимического облика вод и роли вмещающих пород.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследований и геологические условия

Территория исследований географически расположена на юге острова Сахалин в меридионально вытянутой долине, ограниченной с востока Сусунайским хребтом, а с запада отрогами Южно-Камышового хребта, в пределах Анивского прогиба (рис. 1). Западной границей прогиба является Центрально-Сахалинский разлом взбросо-надвигового типа. Объектами исследования являлись: Южно-Сахалинский грязевой вулкан и Синегорское месторождение углекислых минеральных вод, расположенные примерно в 20 км к северо-западу от г. Южно-Сахалинск, на расстоянии ~ 3.5 км друг от друга (рис. 1).

Несмотря на близкое расположение, геологические условия исследуемых объектов значительно различаются. Это связано с тем, что в геологическом строении территории выделяются два структурных этажа – мезозойский и кайнозойский [5, 11]. Считается, что формирование Южно-Сахалинского грязевого вулкана связано с мезозойскими отложениями [6–8], в то время как Синегорское месторождение формируется в кайнозойских отложениях, что подтверждено бурением [1, 2, 5].

Южно-Сахалинский грязевой вулкан приурочен к морским глубоководным тонкозернистым терригенным образованиям (аргиллиты, алевролиты и, в меньшей мере, песчаники), объединенным в айскую (альб), найбинскую (альб-сеноман), быковскую (сеноман-кампан) и красноярковскую (кампан-даний) свиты общей мощностью до 5500 м [11]. Гидрогеологические условия характеризуются как очень сложные, обусловлены зонально-блоковым строением и трещинной проницаемостью [4, 5]. Зона активного водообмена составляет не более 100 м от поверхности и обусловлена экзогенной трещиноватостью. 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 [13]. В минеральных выбросах присутствуют минералы гидротермально измененных неогеновых вулканитов (галенит, сульфосоли, реальгар, аурипигмент, киноварь и др.) [8].

В отличие от грязевого вулкана, геологическое строение Синегорского месторождения изучено детально благодаря проведенному здесь разведочному бурению [1, 2, 5]. Было установлено, что минеральные воды приурочены к своду сложно построенной брахиантклинали, прорванной местами дайками диабазов и нарушенной двумя крупными разломами. Минеральные воды связаны с вертикально стоящими пластами (до 80–85°) песчаников и конгломератов маруямской свиты плиоцена [5]. Отложения представлены преимущественно прибрежно-морскими терригенными и вулканогенно-осадочными образованиями. Вертикальная мощность водовмещающих пород составляет 780 м на восточном фланге, уменьшается к западу и выклинивается у границы с меловыми отложениями быковской свиты мела. Ниже залегают отложения холмской свиты миоцена и олигоценовые отложения гастелловской свиты, обладающие худшими по сравнению с маруямскими коллекторскими свойствами вследствие более высокой степени литификации и слабой трещиноватости пород. Подстилающими также являются слабопроницаемые меловые отложения быковской свиты, прорванные интрузивным телом. При бурении наклонных скважин на глубинах 25 и 41 м были встречены дайки диабазов [1]. В пределах всей зоны циркуляции углекислых мышьяковистых вод в песчаниках и конгломератах развито интенсивное мышьяковое реальгар-аурипигментовое оруденение [1].

Водообильность водовмещающих пород низкая. Скважинами были вскрыты напорные самоизливающиеся гидрокарбонатно-хлоридные натриевые борные, бромные, йодные, мышьяковистые, аммонийные, кремнистые, с органическими веществами, холодные ($T = +9.6\text{ }^{\circ}\text{C}$) углекислые воды (содержание свободной CO_2 – 98 объ. %). В ходе разведки и эксплуатации Синегорского месторождения было установлено, что ниже углекислых мышьяковистых вод месторождения залегают хлоридно-натриевые борные воды, содержащие метан, которые вскрыты бурением на северном участке месторождения [1]. По данным автора, углекислые мышьяковистые воды Синегорского месторождения можно рассматривать как хлоридно-натриевые борные метановые воды, дополнительно обога-

щенные в зоне разлома углекислотой, связанными с ней гидрокарбонатами и мышьяком. Метановые хлоридно-натриевые воды широко распространены на о. Сахалин и представляют собой сильно измененные реликты древних морских седиментационных вод, которые в более высоких горизонтах смешиваются с современными водами инфильтрационного происхождения. Основным и важнейшим процессом, приводящим к преобразованию древней морской воды, является процесс десульфатизации, обусловивший почти полную бессульфатность всех Сахалинских вод [1].

Пробы воды на химический анализ, а также для определения изотопов хлора и бора были отобраны из основного грифона Южно-Сахалинского грязевого вулкана и эксплуатационной скважины Синегорского месторождения, которая отражает типичные геохимические характеристики углекислых минеральных вод месторождения (табл.). Скважина имеет глубину 118 м и самую высокую минерализацию среди опробованных скважин – 23.1 г/л [27].

Методы исследований

Нестабильные параметры вод измерялись на месте отбора, пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 м. Пробы для анализа на стабильные изотопы ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) отбирались в стеклянную посуду и были проанализированы в лаборатории тепло-массопереноса ГИН РАН (г. Москва) на изотопном анализаторе Picarro 2140i. Анализ проб методом ионной хроматографии выполнен на хроматографе Shimadzu LC-20 (Япония), а определение микроэлементов выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США) в «Центре коллективного пользования Приморского Центра локального, элементного и изотопного анализа» ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток). Определение органического углерода в воде выполнено методом ИК-детектирования на анализаторе общего органического углерода TOC-V (Shimadzu, Япония) в ДВГИ ДВО РАН.

Образцы воды на изотопы хлора и бора были проанализированы в Чинхайском институте соленых озер Китайской академии наук (Qinghai Institute of Salt Lakes CAS, Xining) на многоколлекторном термоионизационном масс-спектрометре Thermo Fisher Scientific Triton (США). Процедуры подготовки проб и измерения были стандартными и детально описаны в следующих работах: $\delta^{37}\text{Cl}$ [42, 61] и $\delta^{11}\text{B}$ [60, 63].

Хлор имеет два стабильных изотопа ^{35}Cl и ^{37}Cl , которые составляют примерно 75.77 % и 24.23 % от общего количества хлора, соответственно. Значения

$\delta^{37}\text{Cl}$ стандарта среднеокеанических хлоридов (SMOC–Standard Mean Ocean Chloride) принимается равным 0 ‰ [36]. Значения ^{37}Cl рассчитывали по следующему уравнению: $\delta^{37}\text{Cl} (\text{‰}) = [(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{образец}} / (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{стандарт-1}} - 1] \times 1000$, среднее значение для стандартного материала ISL 354 NaCl составило: 0.318987 ± 0.000043 ($n = 5$, 2σ).

Бор имеет два стабильных изотопа, ^{10}B и ^{11}B , которые составляют примерно 19.82 % и 80.18 % от общего количества бора, соответственно. Изотопные соотношения бора – $\delta^{11}\text{B}$ (‰) – определяются как отклонение от стандарта NIST-SRM 951: $\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = [((^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{образец}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{NIST-SRM-951}}) - 1] \times 1000$, воспроизводимость измерения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ была не хуже ± 0.15 ‰ (ошибка 2σ), точность – не хуже ± 1 ‰. Все измеренные значения $\delta^{11}\text{B}$ приведены относительно стандарта NIST SRM 951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0524 \pm 0.0004$).

Также в работе использовались данные по химии основных ионов и стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$ и δD), полученные в 2014–2019 годах [27, 28]. Для сравнения были использованы значения изотопов хлора и бора в грязевых вулканах Тибета [40], о. Тайвань [26] и северного Кавказа [10, 38], а также в термальных водах Японии [46, 49].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геохимические особенности изученных объектов

Гидрогеохимия и источники элементов

Химический состав минеральных вод Синегорского месторождения, Южно-Сахалинского грязевого вулкана и окружающих пресных вод представлены на рис. 2 и в табл. Как видно, по значениям минерализации, pH и Eh исследуемые воды очень похожи. Соотношения Na/Cl и Cl/Br в обоих случаях отличаются от значений, характерных для морской воды (табл.). Анализ многолетних данных позволяет утверждать, что в некоторых случаях синегорские минеральные воды имели значения соотношений Cl/Br и Na/Cl, близкие к таковым морской воды, в то время как в водах грязевого вулкана эти соотношения всегда значительно выше. Как видно из диаграммы, воды грязевого вулкана и углекислые минеральные воды принадлежат Cl-HCO₃-Na типу. При этом, в водах грязевого вулкана доля гидрокарбонат-иона больше.

На основании химических анализов и сходных геохимических характеристик ранее была предложена гипотеза о едином источнике водных растворов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения углекислых вод и дальнейшем опреснении грязевулканических вод при подъеме к поверхности [27]. Гипотеза заключалась в том, что в

Таблица. Химический и изотопный состав изученных вод.

Параметр	Единица измерения	Южно-Сахалинский грязевой вулкан	Синегорское месторождение углекислых вод (эксплуатационная скважина)	Формационные воды о. Сахалин ¹	Вода Охотского моря
Минерализация	г/л	23645	23104	11745	35500
Eh	мВ	-25	-69	-50	-
pH	-	8.3	7.0	8.4	8
T	°C	6.8	9.6	9.2	18
HCO ₃	мг/л	11236	8784	140	140
Cl		4877	6092	6265	19700
SO ₄		112	83.6	0.5	2701
Na		8014	6145	3420	10767
Ca		60	265	866	412
Mg		184	218	8.2	1570
K		31.5	64.2	9.0	387
Br		1.5	14.4	21.8	69
As		0.001	59.5	0.001	0.003
B		315	528	19.5	4.5
$\delta^{11}\text{B}$	‰ NIST	12.83	32.96	-	39.5
$\delta^{37}\text{Cl}$	‰ SMOC	0.78	0.73	-	0
$\delta^{18}\text{O}$	‰	+5.3	+5.1	+2.6	0.0
δD	SMOW	-23.8	-18.6	-18.2	-10.0
^3H	TE	8.5	0.7	-	11
Сорг.	мг/л	18	8 (108)	-	-
Cl/Br*	моль	5462–40963	703–1295	647–703	650
Na/Cl*		2.64–2.04	0.55–1.75	0.84–0.96	0.86

Примечание. * – интервал указан по данным многолетних исследований авторов (2014–2022 г.); 1 – данные из [28].

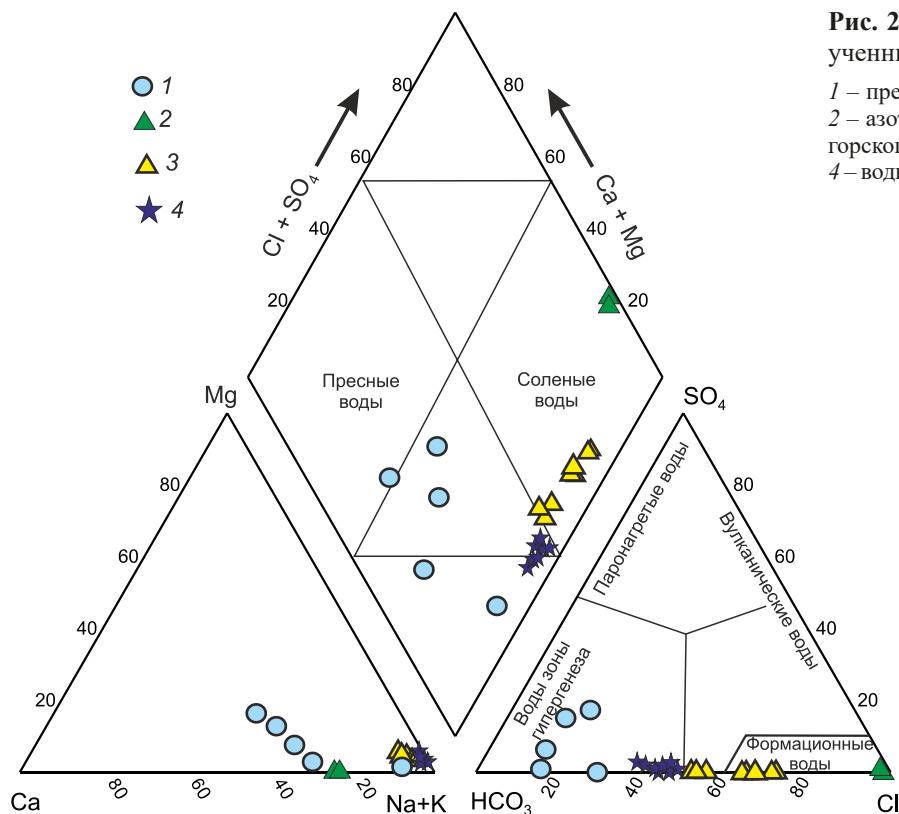


Рис. 2. Классификационная диаграмма изученных вод.

1 – пресные подземные и поверхностные воды; 2 – азотно-метановые минеральные воды Синегорского месторождения; 3 – углекислые воды; 4 – воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

грязевулканической системе, по сравнению с минеральными водами, на фоне возрастания концентраций растворенной углекислоты происходит снижение концентраций наиболее стабильных в растворе ионов хлора, брома и йода, что указывает на разбавление исходных Cl-Na вод водами содового ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) типа. Подобные процессы были описаны и для грязевых вулканов Тамани и Грузии [9]. Доказательства в пользу разбавления грязевулканических вод ЮСГВ были получены и при исследовании редкоземельных элементов в водах района [27]. Воды характеризуются разным Nd/Yb соотношением, которое указывает на то, что химический состав углекислых вод Синегорского месторождения формируется в результате взаимодействия воды с породами морского генезиса без участия современных вод, а фракционирование редкоземельных элементов в водах грязевого вулкана объясняется их опреснением при подъеме к поверхности. Гидрогеохимический мониторинг флюидов грязевого вулкана показал, что, разбавление вод может происходить атмосферными осадками на поверхности [13].

Воды грязевого вулкана характеризуются повышенными содержаниями общего органического углерода ($\text{TOC} = 18 \text{ мг/л}$). Это указывает на процессы преобразования органического вещества осадочных пород. Подобные высокие содержания характерны для вод нефтяных месторождений [3]. В воде Синегорского месторождения содержания органического углерода ниже (8 мг/л), что характерно для вод газовых месторождений ($\text{TOC} \sim 5 \text{ мг/л}$). Существует зависимость между обогащенностью подземных вод органическим веществом и гидродинамическими условиями: в водах более водопроницаемых пластов содержится меньше органического вещества по сравнению с водами слабопроницаемых водоносных пород, где меньше водообильность и ниже скорость движения вод [3]. Очевидно, что воды грязевого вулкана имеют более замедленный водообмен и, как следствие, более обогащены органическим веществом.

По высоким концентрациям бора воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана значительно отличаются от других грязевых вулканов мира и наиболее близки к грязевым вулканам Грузии, северного Кавказа (Керчь-Тамань) или Тибета (Китай) [38, 40]. Однако содержания бора в синегорских водах примерно в 1.5 раза выше, чем в грязевулканических. Известно, что источниками бора в подземных водах являются породообразующие силикаты, содержащие бор (щелочные полевые шпаты и слюды), из которых бор переходит в раствор вместе с другими элементами в процессе выветривания. Бор также имеет тенденцию концентрироваться в остаточных материалах вместе с иллитом, что приводит к обогащению таких отложений бором.

Среди пород с наибольшим содержанием бора выделяют глины и аргиллиты (B от 25 до 800 г/т), в то время как песчаники и известняки имеют относительно низкое содержание (до 95 г/т) [20]. В аргиллитах и песчаниках верхнего мела концентрация бора по данным водных вытяжек достигает 28 мг/кг [1].

Другой отличительной особенностью Синегорских минеральных вод является аномально высокое содержание мышьяка (до 70 мг/л). Источником поступления мышьяка в минеральную воду служат рудные массы реальгара и аурипигмента, приуроченные к кайнозойским отложениям [2]. Несмотря на то, что подобные отложения в небольшом количестве присутствуют в выбросах Южно-Сахалинского грязевого вулкана [8], в грязевулканических водах мышьяк практически отсутствует. Это позволяет рассматривать As как индикаторный элемент, присущий только водам, взаимодействующим с отложениями кайнозоя.

Изотопия кислорода и водорода

Наряду с близостью химического состава вод, рассматриваемые объекты также имеют сходные изотопные характеристики кислорода и водорода (табл., рис. 3), что указывает на единые процессы формирования их изотопного состава. Результаты многолетних наблюдений позволяют утверждать, что по изотопным соотношениям воды центральной части Синегорского месторождения и Южно-Сахалинского грязевого вулкана относятся к сильнометаморфизованным водам [27, 28]. Минеральные воды Синегорского месторождения характеризуются небольшим разбросом значений $\delta^{18}\text{O}$: от +2.6 до +6.5 ‰ и δD от -30.2 до -18.5 ‰. Проба из центральной сальзы Южно-Сахалинского вулкана по своим характеристикам соответствует изученным минеральным водам, но немного легче по водороду.

Утяжеление изотопных значений $\delta^{18}\text{O}$ и D указывает на замедленный водообмен и часто наблюдается в рассолах, связанных с месторождениями углеводородов [19]. Считается, что такое изотопное утяжеление вод свидетельствует о значительном химическом и изотопном обмене, обусловленном взаимодействием захороненной морской воды с породами (дегидратации глинистых минералов) при диагенезе. Исследования Сачески Р.И. и Лэнда Л.С. [57] показывают, что изотопный состав кислорода воды, находящейся в равновесии с иллитом и смектитом (< 70 % иллита) на глубине 4 км при геотермальном градиенте 30 °C/км, должен составлять $\sim +8 \text{ ‰}$. Эти данные хорошо соотносятся с геологическими условиями территории о. Сахалин и значениями ^{18}O . Отметим, что формационные воды отличаются от вод высокотемпературных геотермальных систем тем,

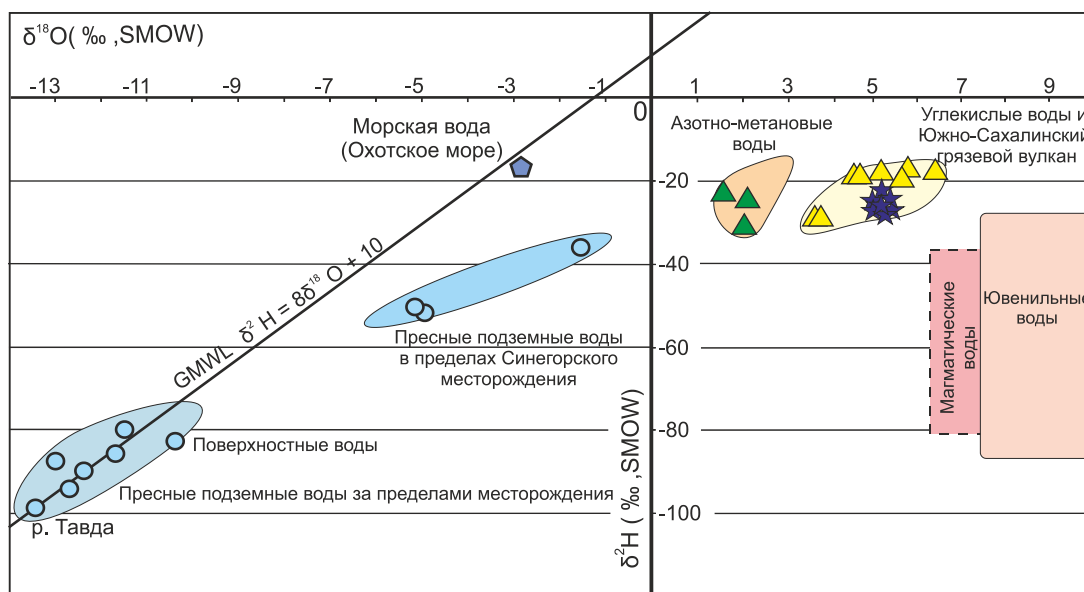


Рис. 3. Изотопные отношения кислорода и водорода в грязевулканических и минеральных водах, а также в пресных подземных и поверхностных водах территории. Магматические и ювенильные воды из работы [56].

Условные обозначения как на рисунке 2.

что последние имеют значения δD очень близкие к значениям для местных атмосферных осадков [29]. В отличие от исследуемых нами вод, термальные воды Сахалина имеют характерную атмосферную метку (метеорное происхождение), как и многие термы по всему миру [18].

Разбавление глубинных грязевулканических вод атмосферной водой в грифонах, фиксируемое по присутствию трития (8.5 ТЕ), вероятно может влиять на значения ^{18}O , понижая их в пределах зафиксированных многолетних значений (с 6.5 до +2.6 ‰). Однако присутствие трития в больших концентрациях в воде грифонов грязевого вулкана, по нашему мнению, указывает на разбавление атмосферными осадками только вод, содержащихся непосредственно в грифонах. Тритий фиксируется в грифонах вулкана, т.к. дебит грязевулканической пульпы в спокойном режиме вулкана очень слабый. Проникнуть же на большую глубину дождевая вода не может из-за высокой плотности грязи и минерализации грязевулканических вод. Таким образом, химический и изотопный состав (^{18}O и D) исходной грязевулканической воды грязевого вулкана может незначительно изменяться под действием атмосферных осадков. В эксплуатационной скважине Синегорского месторождения концентрации трития (0.7 ТЕ) ближе к пределу обнаружения (0.3 ТЕ), при его фоновом значении для о. Сахалин ~ 10 ТЕ [28]. В реке Сусуя, протекающей через территорию месторождения, содержание трития составило 6.4 ТЕ. При-

сутствие трития в минеральных водах, вероятнее всего, связано с эксплуатацией месторождения – откачкой минеральной воды из скважин и формированием депрессионной воронки, которая вовлекает в оборот воды периферии. В целом, низкие концентрации 3H в минеральных водах говорят о хорошей защищенности месторождения от атмосферных осадков (наличие водоупорных пластов).

Изотопы хлора ($\delta^{37}Cl$) и бора ($\delta^{11}B$)

Изотопия и источники хлора

Диапазон изменений $\delta^{37}Cl$ для подземных вод в различных регионах мира варьируется от -2.5 до +2.5 ‰ (SMOC). По данным многих исследователей, значения $\delta^{37}Cl$ в водах глубоких горизонтов не испытывают значительного изотопного фракционирования при подъеме к поверхности и имеют очень низкую степень фракционирования под воздействием высоких температур и при разделении между жидкой фазой и паром [41, 48].

Измеренные значения $\delta^{37}Cl$ в Синегорских минеральных водах и грязевом вулкане очень близки (0.73 и 0.78 ‰), что указывает на схожие источники хлора. Полученные значения не далеки от значений для морских вод ($\delta^{37}Cl = 0$), что хорошо согласуется с морским генезисом водовмещающих пород обоих объектов. Полученные данные позволяют исключить участие вод зоны субдукции ($\delta^{37}Cl = -8$ ‰) или влияние вулканических газов ($\delta^{37}Cl = +7$ ‰).

Поскольку хлор является одним из главных анионов изученных вод, то отношение Cl/Br и $\delta^{37}\text{Cl}$ должны отражать механизмы приобретения высокой солености [53]. Основными такими процессами являются испарение морской воды и растворение эвапоритов. Молярное соотношение Cl/Br в морской воде изменялось в геологической истории, в архее и палеопротерозое оно составляло 450, а в мезопротерозое и до настоящего времени составляет 650. Во время испарения морской воды и кристаллизации галита Br преимущественно остается в воде, что приводит к образованию обогащенных бромом остаточных рассолов, в которых соотношение Cl/Br ниже, чем в морской воде (< 650).

Таким образом воды с соотношением Cl/Br ниже, чем у морской воды, были образованы в результате ее испарения. В отсутствие доступных значений $\delta^{37}\text{Cl}$ для древних морских вод предполагается, что в мезозое-кайнозое значения $\delta^{37}\text{Cl}$ морской воды были близки к современному значению (0 ‰). Экспериментами установлено, что изотопная метка $\delta^{37}\text{Cl}$ остаточных рассолов находится в интервале от 0 до -0.9 ‰ [31–33].

Исследуемые воды Сахалина имеют соотношения Cl/Br и $\delta^{37}\text{Cl}$ выше, чем морские воды, а также довольно низкие, по сравнению с морской водой, концентрации хлора (4000–6000 мг/л), что исключает формирование грязевулканических и минеральных вод при испарении древней морской воды. Низкие концентрации Br в водах характерны для вод, образовавшихся в результате растворения эвапоритов, которые обеднены бромом. Полученные нами значения $\delta^{37}\text{Cl}$ соответствуют интервалу изотопных значений, характерных для галита ($\delta^{37}\text{Cl} = -0.5 \dots -1.0$) [31–34] и щелочных интрузий ($\delta^{37}\text{Cl} = +0.2 \dots +0.8$) [47]. Щелочные интрузии широко распространены в пределах осадочного чехла о. Сахалин, считается также, что они являются доскладчатыми, т.к. в структурном плане не обнаруживают связи с тектонической фазой (конец плиоцена–начало четвертичного периода) [16] (рис. 1). Неогеновые щелочные интрузии установлены в разрезе Синегорского месторождения [1, 12] и зафиксированы в твердых выбросах грязевого вулкана [8].

Таким образом, полученные величины $\delta^{37}\text{Cl}$ в грязевулканических и минеральных водах полностью отвечают геологической истории развития водовмещающих отложений района, где основными источниками хлора являются галогены морских осадочных толщ и щелочные интрузии.

Изотопия и источники бора

В отличие от консервативного хлора, бор хорошо растворим в водной среде и обладает высокой геохи-

мической реакционной способностью, что определяет широкий спектр значений $\delta^{11}\text{B}$ в природных средах.

Изотопному фракционированию бора способствует большая разница в массе между ^{10}B и ^{11}B . Измеренные значения $\delta^{11}\text{B}$ в природных объектах варьируются от -70 ‰ до +75 ‰ [65].

Современная морская вода имеет концентрацию бора ~ 4.5 мг/л и постоянное общемировое значение $\delta^{11}\text{B} \sim +39.5$ ‰ из-за преимущественной адсорбции ^{10}B на поверхности глин [65]. Значение $\delta^{11}\text{B}$ метеорных вод может достигать значений, близких к значениям в морской воде (+40 ‰), но постепенно уменьшается от побережья в глубь континента ($\sim +16.5$ ‰) [54]. Из этого видно, что дождевая вода может существенно влиять на изотопию бора в поверхностных и пресных подземных водах, имеющих низкие концентрации бора [14].

Исследованные нами воды различаются как по концентрации бора, так и по изотопным значениям (табл. 1). Высокие содержания бора (> 500 мг/л) и $\delta^{11}\text{B}$ (+32.96 ‰) характерны для Синегорских минеральных вод, в то время как в водах грязевого вулкана содержания бора и изотопов ниже ($\text{B} \sim 300$ мг/л, $\delta^{11}\text{B} = +12.83$ ‰). Как было показано выше, в исследуемых объектах концентрация основных элементов в водах меняется незначительно, но значения стабильных изотопов бора различаются на 20 ‰. Исследуя подобное поведение бора в грязевых вулканах Тайваня [26], был сделан вывод, что за высокие концентрации бора, а также за высокие положительные значения $\delta^{11}\text{B}$ в водах, вероятнее всего, отвечают процессы адсорбции/десорбции глин, происходящие во время миграции флюидов из области источника после глубокого захоронения и сильного уплотнения.

При наблюдаемых высоких концентрациях бора в исследуемых водах изотопная метка атмосферных осадков, даже при их гипотетическом участии в формировании вод, не могла бы быть значимой. Установлено, что сильное обогащение вод $\delta^{11}\text{B}$ выше морских значений наблюдается в рассолах, образующихся при испарении морской воды (+59 ‰), а также в поровых водах глубоких осадков океанического дна (+45 – +55.8 ‰) [44].

Исследования изотопов бора в основных геотермальных системах мира [51] показали, что существует положительная корреляция между $\delta^{11}\text{B}$ и Cl/B при соотношении Cl/B более ~ 100 (рис. 4, а). Это может быть объяснено бинарным смешением между морским конечным членом, характеризующимся высокими значениями $\delta^{11}\text{B}$ и высокими отношениями Cl/B , и континентальным конечным членом с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ и низкими отношениями Cl/B . Осадочные

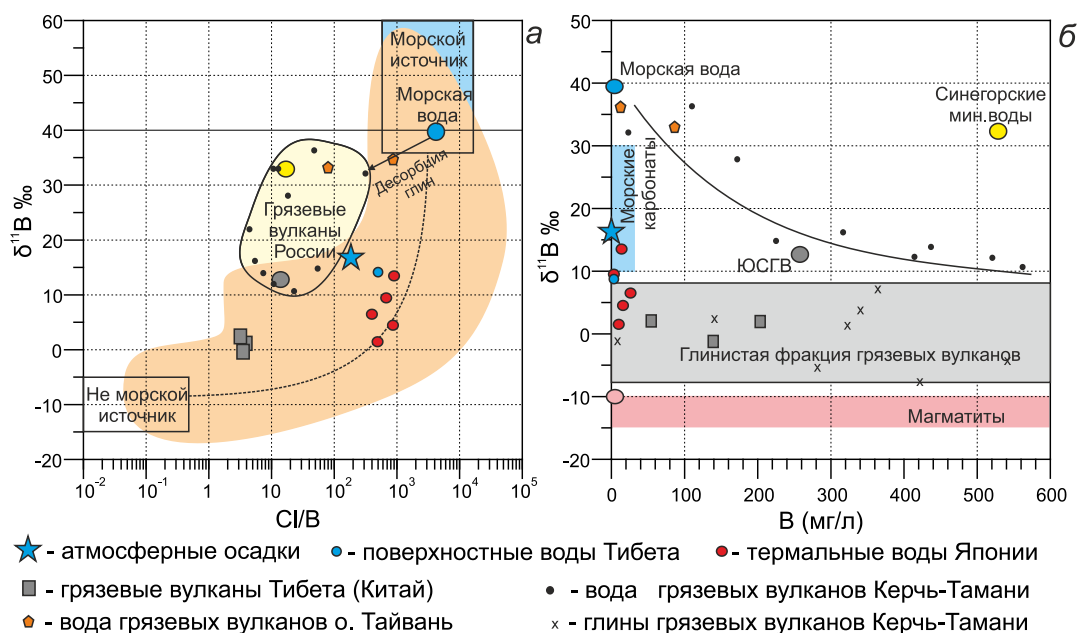


Рис. 4. Изотопный состав бора в зависимости от Cl/B соотношений и концентраций бора.

a – зависимость $\delta^{11}\text{B}$ от соотношений Cl/B в термальных водах мира, грязевых вулканах и исследуемых объектах; *б* – концентрации бора и его изотопный состав в различных объектах окружающей среды. Атмосферные осадки даны по [54], поверхностные воды и грязевые вулканы Тибета – по [40], термальные воды Японии – по [46, 49], грязевые вулканы о. Тайвань – по [26], данные по глинам и грязям Керчь-Тамани – по [10, 38, 39]. Оранжевым выделена область термальных вод по данным со всего мира [51] (см. цв. рис. на сайте журнала).

породы, по сути, являются еще одним проявлением этих двух конечных членов, а дискретное распределение образцов связано в первую очередь с геологическими условиями (типами пород, глубиной резервуара, тектоникой и т.п.). Как видно из графика (рис. 4, *a*), исследуемые воды отличаются от термальных вод мира [22, 58, 62].

На рисунке 4, *б* показано распределение $\delta^{11}\text{B}$ в зависимости от содержания бора в грязевых вулканах Кавказа [10, 38, 49], Тайваня, термальных вод Японии [46, 49]. Термальные воды обычно имеют низкие концентрации бора от 2 до 14 мг/л и широкий диапазон изотопных значений (от -5.8 до +27.1 ‰). Лишь в одном термальном источнике ($T = 40^\circ\text{C}$) Японии было зафиксировано высокое содержание бора (208 мг/л) при значении $\delta^{11}\text{B} = +12.4$ ‰ [46]. Подобные значения $\delta^{11}\text{B}$ (+12 ‰) установлены и в формационных водах на побережье Мексиканского залива [45]. Полученные данные по изотопии бора в грязевулканических водах Керчь-Таманского региона [10, 38] хорошо соотносятся с данными, полученными по Южно-Сахалинскому грязевому вулкану (рис. 4, *a, б*). Это подтверждает единые процессы накопления бора грязевулканическими флюидами в изученных регионах мира. Видно, что эти процессы существенно отличаются от процес-

сов формирования химического и изотопного состава термальных вод.

Обнаружено, что в грязевых вулканах Тайваня и Кавказа с увеличением содержания B уменьшаются значения $\delta^{11}\text{B}$ [10, 26] (рис. 4, *a*). Эта закономерность подтверждает гипотезу о том, что адсорбция и десорбция глины повлияли на концентрацию B и распределение изотопов во время процессов миграции флюидов [26].

Считается, что наиболее вероятным источником бора в водах грязевых вулканов является тот же процесс, что отвечает за поступление в воду тяжелого изотопа кислорода – иллитизация смектита [26, 38, 66]. Исследование фракционирования бора в системе смектит-иллит-вода на примере подводных грязевых вулканов залива Кадис (Испания) показало [43], что в процессе дегидратации глинистые минералы становятся обеднены $\delta^{11}\text{B}$ (-12 – +10 ‰), а поровые растворы наоборот имеют более тяжелый изотопный состав (+12 – +27 ‰).

Характеристики бора (концентрации и значения $\delta^{11}\text{B}$) в Синегорских минеральных водах заметно отличаются от таковых Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Тем не менее, подобные различия также характерны для грязевулканических флюидов о. Тай-

вань [26]. Исследователи грязевых вулканов Тайваня предположили, что флюиды, имеющие более высокий $\delta^{11}\text{B}$ (28 ‰), имеют более мелкое происхождение, чем группы, связанные с разломами 16 ‰. Как видно, эти выводы хорошо соотносятся с геологическими данными по объектам Сахалина и полученными данными по изотопии. Воды Синегорского месторождения, находящиеся в приповерхностной зоне (до 1 км), имеют высокие значения $\delta^{11}\text{B}$ (32.9 ‰), в то время как воды грязевого вулкана более низкие (+12.8 ‰). По данным [26], изотопные различия связаны с литологией отложений и преобладанием процессов десорбции (рис. 4, б). Очевидно, что В и $\delta^{11}\text{B}$ в Синегорских водах подверглись значительному фракционированию в процессе эволюции и миграции. Кроме литологических факторов, на концентрации и фракционирование изотопов бора могут оказывать влияние и органические вещества, газогидраты. Обзоры значений $\delta^{11}\text{B}$ в различных типах природных объектов [22, 62] показывают, что морские бораты характеризуются высокими значениями $\delta^{11}\text{B}$ (+29.7 – +39 ‰). А изотопные соотношения $\delta^{11}\text{B}$ керогена из пород-источников нефти Мексиканского залива составляют от -4 ‰ до +10 ‰ [65]. На основе геохимических данных, мы можем предположить, что растворение морских боратов или взаимодействие с органикой кайнозойских отложений является дополнительным источником бора в минеральных водах.

Относительно широкий диапазон значений $\delta^{11}\text{B}$ в водах различных областей может быть обусловлен как минеральным составом, так и типом слагающих толщ. Исследования глинистых минералов из песчаников и алевролитов бассейна Мексиканского залива показали значительные различия их изотопных значений [65]. Так иллит из алевролитов характеризуется низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ (-18.9 ‰), в то время как иллит из песчаников имеет более высокие значения до -2.5 ‰.

Проведенный анализ изотопно-геохимических характеристик и геологических условий исследуемых объектов позволил предложить схему формирования исследуемых вод.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВОД ПО ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

В соответствии с полученными данными была предложена модель формирования изученных вод (рис. 5). Исходя из геологической информации, базовыми водами для обоих исследуемых объектов являются формационные хлоридно-натриевые метановые воды (рис. 2, табл.). Этот тип подземных вод широко распространен на о. Сахалин и представляет собой

сильно измененные реликты древних морских седиментационных вод [5]. Воды характеризуются морским соотношением $\text{Cl}/\text{Br} \sim 300$ (табл. 1) и содержат невысокие концентрации бора (первые десятки мг/л). Значения изотопов кислорода в формационных водах Сахалина варьируется от -1 до +2.6 ‰ в зависимости от степени взаимодействия с водами вышележащих горизонтов [28].

Дальнейшее увеличение концентраций В и ^{18}O в этих водах связано с диагенезом осадков и преобразованием глинистых минералов в зонах аномально высоких давлений (АВПД), вызванных тектоникой. Во время иллитизации глинистые минералы концентрируют ^{10}B , а поровые растворы постепенно обогащаются ^{11}B . Это также сопровождается выделением большого количества изотопно-тяжелой и маломинерализованной дегидратационной воды, что объясняет положительную корреляцию между содержаниями бора и кислорода-18, которая отмечена как в рассолах, так и в грязевулканических водах по всему миру.

Подземные газы являются важным звеном эволюции химического состава исследуемых вод. Изотопные исследования газового состава [28] показали, что газы Южно-Сахалинского грязевого вулкана и газы из скважин Синегорского месторождения содержат метан термогенного происхождения, а углекислый газ имеет мантийную природу ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 3.3\text{--}6.0$ ‰), и его поступление связано с тектоникой. Углекислый газ поступает по глубинному Центрально-Сахалинскому разлому в зону формирования вод, вследствие чего в водах значительно увеличивается содержание HCO_3^- и Cl-Na тип вод изменяется на $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$. При этом понижается pH и активизируются процессы растворения водовмещающих пород. По Cl/Br отношениям генезис воды обоих типов связан с растворением эвапоритов, что подтверждается полученными данными по $\delta^{37}\text{Cl}$. Небольшие различия в изотопных значениях хлора, по-видимому, вызваны разными условиями формирования морских отложений в мезозое (грязевулканическая система) и кайнозое (Синегорские минеральные воды).

По данным Вильямс [65], коэффициент равновесного фракционирования бора между водой и иллитом составляет 23.5 ‰ при 116 °C. Проведенные нами расчеты температур глубинного резервуара с использованием В-геотермометра [25] показали, что температура формирования флюидов Южно-Сахалинского грязевого вулкана составляют ~ 110 °C, в то время как температура для Синегорских минеральных вод немного выше ~ 120 °C. Рассчитанные температуры по Mg-Li-геотермометру были ниже: 74 °C для грязевого вулкана и 110 °C для минеральных вод. Полученные температуры совпадают с диапазоном температур ил-

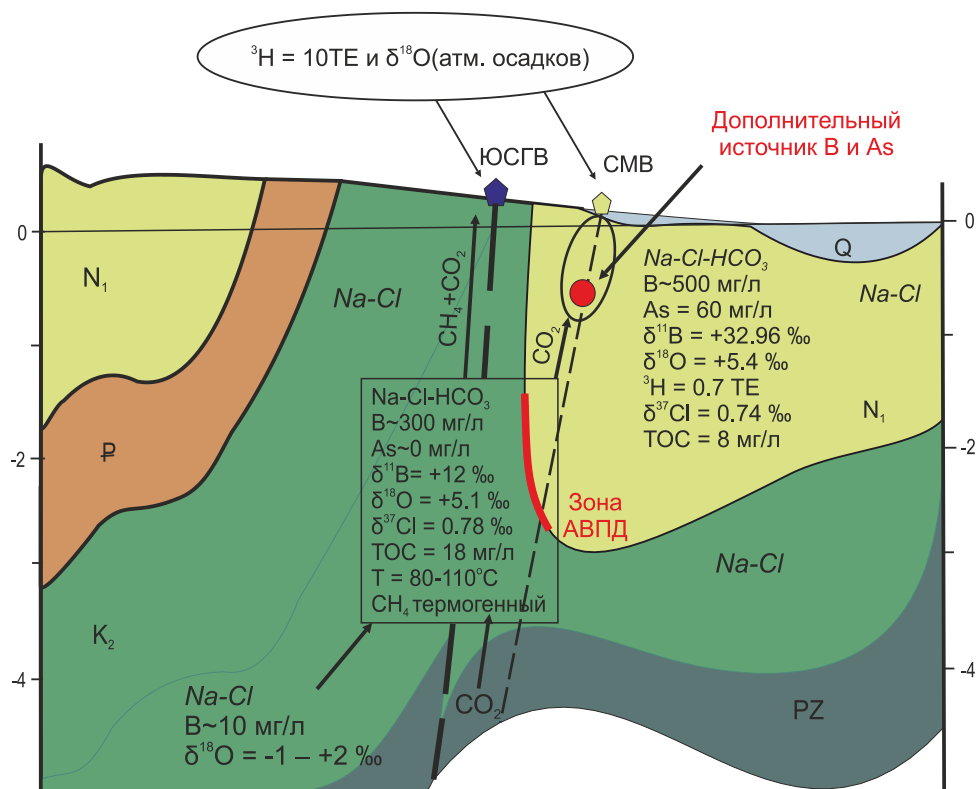


Рис. 5. Схема эволюции и формирования грязевулканических и углекислых минеральных вод юга Сахалина.

литизации смектита и преобразования органического вещества исходных пород (~80–150 °C). Более высокие температуры для Синегорских вод могут объяснить высокие концентрации бора в воде, т.к. при температурах > 120 °C бор не адсорбируется глинистыми минералами [66], а переходит преимущественно в воду.

В соответствии с коэффициентом равновесного фракционирования [65] при полученных нами значениях $\delta^{11}B = +32.96\text{‰}$ для Синегорских вод и $+12.83\text{‰}$ для вод грязевого вулкана равновесные источники бора должны иметь изотопные значения $+9.5\text{‰}$ и -10.7‰ , соответственно. Значение $\delta^{11}B = -10.7\text{‰}$ характерно для иллитов, определенных в грязевых вулканах мира [43], и, вероятно, породы Южно-Сахалинского грязевого вулкана имеют схожие значения.

Полученные положительные изотопные значения источников бора ($+9.46\text{‰}$) и общее обогащение минеральных вод бором может быть результатом взаимодействия как с органическим веществом пород ($\delta^{11}B = 4.0 - +10.7\text{‰}$), так и растворения морских боратов, которые характеризуются положительными значениями $\delta^{11}B$ ($+29.7 - +39\text{‰}$) [26].

Учитывая геодинамические условия, в которых формируются грязевые вулканы – зоны аномально высоких пластовых давлений [7], высокие concentra-

ции бора в воде, присутствие органического вещества, и корреляции бора с $\delta^{18}O$, можно утверждать, что борная изотопная метка грязевулканических вод отражает процессы взаимодействия морской воды с глинами при уплотнении. Присутствие в минеральной фазе грязевулканических выбросов минералов третичных отложений (реальгар, аурипигмент и т.п.) [8], характерных также и для пород в пределах Синегорского месторождения минеральных вод [1], может с большой долей вероятности свидетельствовать, что зоны АВПД находятся на контакте мезозойских отложений с кайнозойскими. При этом воды, связанные с работой грязевулканического аппарата, приурочены к мезозойским породам (основные породы выбросов грязевого вулкана). Можно предположить, что часть вод отжимается и мигрирует в кайнозойские породы, пласты которых стоят практически вертикально. Таким образом, флюиды грязевого вулкана и Синегорского месторождения минеральных вод могут иметь одинаковые источники, но испытывать разную степень изменений в процессе миграции. Поток глубинных газов (CO_2) по разлому и зонам тектонической трещиноватости, по-видимому, играет ведущую роль в процессе подъема вод к поверхности. Газы способствуют более быстрому подъему к поверхности минеральных вод, чем грязевулканических.

В верхней зоне трещиноватости кайнозойских пород (~ 100–200 м от поверхности) создаются условия для накопления глубинных метаморфизованных вод и формируется месторождение. С поверхности эта зона перекрыта мощным чехлом четвертичных отложений, препятствующим взаимодействию с атмосферными осадками. Таким образом, воды сохраняют изотопно-тяжелый кислород (~ +5 ‰), а при взаимодействии с породами мелководного бассейна в присутствии CO₂ продолжают накапливать бор и обогащаются мышьяком. Наличие высоких концентраций мышьяка, характерных только для синегорских вод, указывает на то, что его источник находится в кайнозойских отложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подземных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана и Синегорского месторождения минеральных вод позволили установить общие черты их изотопно-геохимического облика и в совокупности с геологическими условиями предложить схему формирования этих вод. Схожие геохимические характеристики и изотопные значения кислорода и водорода воды ранее позволили предположить общность их происхождения [1]. В то же время, геологические условия и глубины формирования грязевулканических и минеральных вод кардинально различаются. Впервые проведенные измерения изотопов хлора ($\delta^{37}\text{Cl}$) и бора ($\delta^{11}\text{B}$) показали, что формирование вод в обоих случаях происходит в результате взаимодействия воды с горными породами морского генезиса, без влияния ювенильных или субдукционных вод, а также вулканических газов. В обоих случаях величины $\delta^{37}\text{Cl}$ полностью отвечают геологической истории развития водовмещающих отложений района, где основными источниками хлора являются галогены морских осадочных толщ и щелочные интрузии. Изотопные характеристики бора в Южно-Сахалинском грязевом вулкане хорошо соотносятся с данными по грязевым вулканам мира, что подтверждает уникальность явлений грязевого вулканизма и указывает на единые процессы накопления бора в этих системах (фракционирование бора между водой и иллитом). Синегорские минеральные воды по содержанию и изотопии бора заметно отличаются от характерных для грязевого вулканизма, что указывает на дополнительный источник бора. Наиболее вероятно, что этим источником являются морские бораты, содержащиеся в кайнозойских отложениях, которые сформировались в мелководном бассейне. Использование изотопных характеристик хлора и бора, в совокупности с другими изотопно-геохимиче-

скими данными, позволило приблизиться к решению вопросов о происхождении и эволюции вод грязевых вулканов.

Полевые работы, исследования изотопов ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H , $\delta^{11}\text{B}$), химический состав вод и газов выполнен при поддержке проекта РНФ-ГФЕН (№ 23-47-00035, № 42261134534 и). Исследование изотопов хлора проведено при поддержке CAS President's International Fellowship Initiative (Китай), проекты № 2024VCA0006 и 2024CVB0013. Оценка геотермических условий формирования грязевулканических вод выполнена в рамках госбюджетной темы ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьев В.В. Углекислые мышьяковистые воды на Южном Сахалине // Бюлл. МОИП. Вып 32, № 3. 1957.
2. Аверьев В.В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности // Вопросы формирования минеральных вод СССР. М.: ЦНИИК МВР, 1960. С. 87–103.
3. Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., Швеи В.М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. Гостоптехиздат, 1962.
4. Волгин П.Ф., Исаев В.И., Косыгин В.Ю. Нефтегазоносность верхнемеловых отложений южной части Сахалина // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22, № 1. С. 61–70.
5. Гидрогеология СССР. Т. 24. Остров Сахалин. М.: Недра, 1972. 344 с.
6. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 годов) // Изв. высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2017. № 4-1 (196-1). С. 110–120.
7. Жаров А.Э. Геологическое строение и мел-палеогеновая геодинамика Юго-Восточного Сахалина. Южно-Сахалинск: Книжное изд-во, 2004. 192 с.
8. Кох С.Н. Минералообразующая и транспортная функции грязевулканических систем: Автореф. дис. ... Новосибирск, 2024.
9. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с. (Тр. Геологического Института. Вып. 599).
10. Лаврушин В.Ю., Челноков Г.А., Сокол Э.В., Айдаркожина А.С., Ма Ю., Ю С.Ф., Кох С.Н. Бороносные дегидратационные воды грязевых вулканов западно-кубанского прогиба: генезис и условия формирования по геохимическим данным // Гидрогеология: прошлое, настоящее и будущее: Материалы I науч.-практ. конф. Москва, 2024. С. 93–97.
11. Малиновский А.И. Геохимические особенности и геодинамические обстановки формирования меловых терригенных отложений Западно-Сахалинского террейна // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 2. С. 58–76.
12. Мельников О.А., Ершов В.В., Ким Чун Ун, Сен Рак Се. О динамике грифонной деятельности газоводолитокластических («грязевых») вулканов и ее связи с естественной сей-

- смичностью на примере Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин) // Тихоокеан. геология. 2008. Т. 27, № 5. С. 25–41.
13. Никитенко О.А., Ершов В.В. Динамика химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (о. Сахалин) на стадии грифонно-сальзовой активности // Тихоокеан. геология. 2025. Т. 44, № 3. С. 90–106.
 14. Пашкевич Р.И. Изотопы бора в теплоносителях геотермальных систем // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 63.
 15. Селецкий Ю.Б. Аномальный изотопный состав минеральных вод Синегорского месторождения // Отеч. геология. 1992. № 12. С. 73–77.
 16. Семенов Д.Ф. Взаимоотношения интрузивных щелочных базитов с пликативными дислокациями на Сахалине // Структурный анализ дислокаций. Хабаровск: ДВНЦ, ИТиГ, 1974. 130 с.
 17. Сокол Э.В., Кох С.Н., Некипелова А.В., Девятярова А.С., Ершов В.В., Нигматулина Е.Н., Никитенко О.А. ZN-HG-SB-AS-PB минерализация в выбросах Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов и ее связь с металлогенией зоны Тымь-Поронайского разлома // Геодинамические процессы и природные катастрофы: Тезисы докладов IV Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Южно-Сахалинск, 2021. С. 111.
 18. Ферронский В.И. О происхождении гидросферы Земли по данным изотопного состава воды // Водные ресурсы. № 4. 1974. С. 21–34.
 19. Харака Ю., Хитчон Б., Ханор Д. Подземные воды и нефть. Изд-во Гельф, Онтарио, Канада, 2023, 423 с.
 20. Щербов Б.Л. Геохимия бора в корях выветривания каолинового типа. Новосибирск: Наука, 1982.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00251-0k](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00251-0k).
 21. Banks D.A., Green R., Cliff R.A., Yardley B.W.D. Chlorine isotopes in fluid inclusions: determination of the origins of salinity in magmatic fluids // *Geochim Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 1785–1789.
 22. Barth S. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater // *Water Research*. 32. 1998. P. 685–690.
 23. Bonifacie M., Charlou J.L., Jendrzewski N., Agrinier P., Donval J.P. Chlorine isotopic compositions of high temperature hydrothermal vent fluids over ridge axes // *Chem. Geol.* 2005. 221. P. 279–288.
 24. Bonifacie M., Monnin C., Jendrzewski N., Agrinier P., Javoy M. Chlorine stable isotopic composition of basement fluids of the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 168) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. 260. P. 10–22.
 25. Boschetti T. Application of brine differentiation and Langelier–Ludwig plots to fresh-to brine waters from sedimentary basins: Diagnostic potentials and limits // *J. Geochem. Explor.* 2011. V. 108. P. 126–130.
 26. Chao H.-C., You C.-F., Wang B.-S., Chung C.-H., Huang K.-F. Boron isotopic composition of mud volcano fluids: Implications for fluid migration in shallow subduction zones // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 305. P. 32–44.
 27. Chelnokov G.A., Zharkov R.V., Bragin I.V., Veselov O.V., Kharitonova N.A., Shakirov R.B. Geochemical characteristics of subterranean fluids of the southern part of the Central Sakhalin Fault // *J. Pacific Geology*. 2015. V. 34, N 5. С. 81–95.
 28. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) // *J. Hydrology*. 2018. 559. P. 942–953. doi:10.1016/j.jhydrol.2018.02
 29. Craig H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas / Tongeorgi E. (Ed.) *Nuclear geology of geothermal areas: Spoleto. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Piazzale Aldo Moro*. 1963. P. 17–53.
 30. Eastoe C.J., Guilbert J.M. Stable chlorine isotopes in hydrothermal processes // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992. V. 56. P. 4247–4255.
 31. Eastoe C.J., Peryt T. Stable chlorine isotope evidence for non-marine chloride in Badenian evaporites, Carpathian mountain region. *Terra Nova* 11. 1999. P. 118–123.
 32. Eastoe C.J., Long A., Knauth L.P. Stable chlorine isotopes in the Palo Duro Basin, Texas: evidence for preservation of Permian evaporite brines // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 63, 1999. P. 1375–1382.
 33. Eggenkamp H.G.M., Schuiling R.D. ^{37}Cl variations in selected minerals: a possible tool for exploration // *J. Geochem. Explor.* 1995. V. 55. P. 249–255.
 34. Eggenkamp H.G.M., Kreulen R., Koster Van Groos A.F. Chlorine stable isotope fractionation in evaporates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 59. P. 5169–5175.
 35. Godon A., Jendrzewski N., Castrec-Rouelle M., Dia A., Pineau F., Boulègue J., Javoy M. Origin and evolution of fluids from mud volcanoes in the Barbados accretionary complex // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68(9). P. 2153–2165. doi:10.1016/j.gca.2003.08.021
 36. Heofs J. Stable isotope geochemistry // *J. Heofs*. 6ed. Springer. 2009. 293 p.
 37. John T., Layne G.D., Haase K.M., Barnes J.D. Chlorine isotope evidence for crustal recycling into the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. 298. P. 175–182.
 38. Kopf A., Deyhle A., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G., Gieskes J.M., Buachidze G.I., Wallmann K., Eisenhauer A. Isotopic evidence (He, B, C) for deep fluid and mud mobilization from mud volcanoes in the Caucasus continental collision zone // *International J. Earth Sci.* 2003. V. 92. P. 407–425.
 39. Lavrushin V.Yu., Kopf A., Deyhle A., Stepanets M.I. Formation of Mud-Volcanic Fluids in Taman (Russia) and Kakhelia (Georgia): Evidence from Boron Isotopes // *Lithology and Mineral Resources*. V. 38, N. 2. 2003. P. 120–153.
 40. Li W., Qin Z., Miao W. et al. Solute Sources and Mechanism of Boron Enrichment in the Tataleng River on the Northern Margin of the Qaidam Basin. *Aquat Geochem* 30. 2024. P. 97–119 <https://doi.org/10.1007/s10498-024-09427-6>
 41. Liebscher A., Barnes J., Sharp Z. Chlorine isotope vapor–liquid fractionation during experimental fluid-phase separation at 400 °C/23 MPa to 450 °C/42 Mpa // *Chem. Geol.* 2006. 234. P. 340–345
 42. Lu H., Xiao Y.K., The effects of SO_4^{2-} and NO_3^- on the isotopic measurement of chlorine and their elimination // *Salt Lake Sci.* 9, 7–12 (in Chinese with English abstract). Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 1988. The Analytical Method for Brine and Salt. Science Press, Beijing. 2001. P. 64–67 (in Chinese).
 43. Martos-Villa Rubén, M. Pilar Mata, Williams Lynda B., Fernando Nieto, Xabier Arroyo Rey and C. Ignacio Sainz-Díaz Evidence of Hydrocarbon-Rich Fluid Interaction with Clays:

- Clay Mineralogy and Boron Isotope Data from Gulf of Cádiz Mud Volcano Sediments, Minerals, 2020.
44. Mitsutome Y., Agena K., Toki T., Song K.-H., Shinjo R., Ijiri A. Assessing the activity of mud volcanism using boron isotope ratios in pore water from surface sediments of mud volcanoes off Tanegashima (SW Japan) // *Front. Mar. Sci.* 2023. 10:1229797. doi: 10.3389/fmars.2023.1229797
 45. Moldovanyi E.P., Walter L.M., Land L.S. Strontium, boron, oxygen, and hydrogen isotope geochemistry of brines from basal strata of the Gulf Coast sedimentary basin, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1993. 57(9), 2083–2099. doi:10.1016/0016-7037(93)90095-e
 46. Musashi, Masaaki & Nomura, Masao & Okamoto, Makoto & Osaka, Tomoko & Oi, Takao & Kakihana, Hidetake. Regional variation in the boron isotopic composition of hot spring waters from central Japan // *Geochem. J. GJ.* 1988. 22. P. 205–214. 10.2343/geochemj.22.205.
 47. Musashi M., Markl G., Kreulen R. Stable chlorine isotope analysis of rock samples: new aspects of chlorine extraction // *Anal. Chim. Acta* 362, 1998. P. 261–269.
 48. Musashi M., Oi T., Eggenkamp H.G.M. Experimental determination of chlorine isotope separation factor by anionexchange chromatography // *Anal Chim Acta.* 2004. 508. P. 37–40.
 49. Oi T., Ikeda K., Nakano M. et al. Boron isotope geochemistry of hot spring waters in Ibusuki and adjacent area, Kagoshima, Japan // *Geochem J.* 30. 1996. P. 273–287.
 50. Philp R.P. The emergence of stable chlorine isotopes in environmental and forensic geochemistry studies. *Rev Env Res Lett.* 2007. 5:57.
 51. Qin X., Ma H., Zhang X., Hu X., Li G., Jiang Z., Cheng H., Han J., Li Y., Miao W. et al. Origin and Evolution of Saline Spring Water in North and Central Laos Based on Hydrochemistry and Stable Isotopes (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{11}B$, and $\delta^{37}Cl$). *Water* 2021, 13, 3568. <https://doi.org/10.3390/w13243568>
 52. Ranson B., Spivack A.J., Michael P.J., Gieskes J.M. Stable Cl isotopes in subduction-zone pore waters: implications for fluid–rock reactions and the cycling of chlorine // *Geology.* 1995. 23. P. 715–718.
 53. Richard A., Banks D.A., Mercadier J., et al. An Evaporated Seawater Origin for the Ore-Forming Brines in Unconformity-Related Uranium Deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and $\delta^{37}Cl$ Analysis of Fluid Inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(10). 2011. P. 2792–2810. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.026>
 54. Rose-Koga E.F., Sheppard S.M.F., Chaussidon M., Carignan J. Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid–vapour fractionations // *Geochim. Cosmochim. Acta* 70. 2006. P. 1603–1615.
 55. Selverstone J, Sharp Z.D. Chlorine isotope constraints on fluid–rock interactions during subduction and exhumation of the Zermatt-Saas ophiolite // *Geochem Geophys Geosys.* 2013. V. 14. P. 4370–4391
 56. Sheppard S., Epstein S. D/H and $^{18}O/^{16}O$ ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin // *Earth, Planet. Sci. Lett.* 1970. V. 9, N 3. P. 232–239.
 57. Suchecki R.E., Land L.S. (1983) Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanogenic sediments, Great Valley sequence, Northern California // *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, P. 1487–1499.
 58. Swihart G.H., Mire P.B., Callis E.L. Boron isotopic composition of marine and non-marine borates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. P. 1297–1301.
 59. Syrbu N.S., Snyder G.T., Shakirov R.B., Kholmogorov A.O., Zharkov R.V., Tsunogai U. Geochemical distribution of helium, hydrogen, carbon dioxide, and methane in Sakhalin Island and mud volcanoes, hot springs, and cold seeps // *J. Volcanol. Geotherm. Research.* 2022. T. 431. C. 107667.
 60. Xiao Y.K., Beary E.S., Fassett J.D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry // *J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1988. V. 85. P. 203–213.
 61. Xiao Y.K., Zhou Y.M., Liu W.G. Precise measurement of chlorine isotopes based on Cs_2Cl by thermal ionization mass spectrometry // *Anal. Lett.* 1995. V. 28. P. 1295–1304.
 62. Xiao J., Xiao Yk., Jin Zd., He My., Liu Cq. Boron isotope variations and its geochemical application in nature, Australian // *J. Earth Sci. An International Geoscience J. Geological Society of Australia.* 2013. V. 60, N 4. P. 431–447. DOI: 10.1080/08120099.2013.813585
 63. Wang Q.Z., Xiao Y.K., Wang Y.H., Zhang C.G., Wei H.Z. Boron separation by the two-step ion-exchange for the isotopic measurement of boron // *Chin. J. Chem.* 2002. V. 20. P. 45–50.
 64. Wei W., Kastner M., Spivack A. Chlorine stable isotopes and halogen concentrations in convergent margins with implications for the Cl isotopes cycle in the ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008, V. 266. P. 90–104.
 65. Williams, L.B., Hervig, R.L., Hutcheon I. Boron Isotope Geochemistry during Diagenesis. Part II. Applications to Organic-Rich Sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 1783–1794.
 66. You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Martin J.B., Davisson M.L. Boron Contents and Isotopic Compositions in Pore Waters: A New Approach to Determine Temperature Induced Artifacts // *Geochem. Implications. Mar. Geol.* 1996. V. 129. P. 351–361.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

после доработки 05.02.2025 г.

принята к печати 13.03.2025 г.

GENESIS OF MUD VOLCANIC AND MINERAL WATERS OF SOUTHERN SAKHALIN:
BASED ON CHLORINE AND BORON ISOTOPE DATA

**G.A. Chelnokov^a, V.Yu. Lavrushin^a, Y. Ma^b, X. Ma^c, N.A. Kharitonova^{d,e}, I.V. Bragin^d,
A.A. Pavlov^d, G. Zheng^{c,f}**

^aGeological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: geowater@mail.ru

^bSalt Lake Chemistry Analysis and Test Centre, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, China

^cNorthwest Institute of Eco-Environment and Resources China Academy of Sciences, Lanzhou, China

^dFar East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

^eMoscow State University, Moscow, Russia

^fSchool of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, China

The study provides the first data on the quantity and distribution of stable isotopes of boron ($\delta^{11}\text{B}$) and chlorine ($\delta^{37}\text{Cl}$) in the waters of the Sinegorskoe field of high pCO_2 mineral water and the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (Sakhalin Island) along with chemical compositions and isotopy (^{18}O , D, and ^3H). It is shown that the investigated waters belong to formation waters, and variations of their chemical composition and isotopic characteristics (^3H) are related to the water-rock-gas interaction, with insignificant influence of atmospheric precipitation. Measurements of chlorine and boron isotopes performed for the first time allowed us to establish that waters in both cases formed as a result of interaction between water and rocks of marine genesis, with no involvement of juvenile or subduction waters, as well as volcanic gases. The source of chlorine in the waters is evaporites of Mesozoic and Cenozoic marine sedimentary strata. The processes of clay transformation (illitization of smectite) are the source of boron in the water, according to the obtained values of $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{18}\text{O}$. It may well be that marine borates are an additional source of boron in the Sinegorsk mineral waters.

The observed variations in isotopic values of boron, and to a lesser extent chlorine, in mineral and mud volcanic waters are explained by significant differences in geological conditions of the studied objects. Based on the isotope-geochemical data, a scheme is proposed for the formation of the isotope-chemical composition of waters of the Sinegorskoe field and the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano.

Key words: mud volcano, boron isotopes, chlorine isotopes, mineral waters, genesis, Sakhalin Island.