

Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин

© 2020 О.А. Никитенко*, В.В. Ершов

Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия

*E-mail: nikitenko.olga@list.ru

Резюме. На о. Сахалин традиционно выделяют четыре участка проявлений грязевого вулканизма, на каждом из которых имеется один или более эруптивных выходов различной морфологии. В данной работе рассмотрены результаты исследования региональных особенностей химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состава подземных вод, разгружающихся из всех известных здесь грязевых вулканов. На основе совокупного анализа современных и литературных данных установлено, что исследуемые воды неоднородны по своим геохимическим показателям. Наиболее существенно эта неоднородность проявляется для общей минерализации, средний показатель которой в водах разных грязевулканических проявлений варьирует от 0.1 до 22.5 г/л. Грязевулканические воды в регионе представлены также разными гидрохимическими типами, но наиболее распространены воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава. Изотопные характеристики свидетельствуют о том, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов формируются в результате смешения исходных седиментационно-погребенных морских вод с метеорными и дегидратационными водами. Одним из ведущих факторов метаморфизации этих вод является поступление больших количеств CO_2 в подводящие каналы грязевых вулканов, что способствует более интенсивному выщелачиванию алюмосиликатных водовмещающих пород и повышению содержания Na^+ и Mg^{2+} в грязевулканических водах. По совокупности геолого-геохимических данных сделано предположение о том, что воды Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений не относятся к зрелым подземным водам глубинной циркуляции и в целом не являются типичными для грязевых вулканов. Температуры формирования вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов, рассчитанные по Mg-Li гидрохимическому геотермометру, варьируют от 51 до 105 °С, что соответствует интервалу глубин от 1.3 до 2.6 км. Температуры формирования вод Дагинских термоминеральных источников, рассчитанные по K-Mg геотермометру, составляют в среднем 70 °С, что соответствует залеганию водоносного пласта, питающего данную флюидную систему, на глубине 2.1 км.

Ключевые слова: грязевые вулканы, подземные воды, химический состав, стабильные изотопы, взаимодействие вода–порода–газ, Сахалин

Для цитирования: Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин. *Геосистемы переходных зон*, 2020, т. 4, № 3, с. 321–350. <https://doi.org/10.30730/gtr.2020.4.3.321-335.336-350>

For citation: Nikitenko O.A., Ershov V.V. Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island. *Geosistemy perhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2020, vol. 4, no. 3, pp. 321–350. (Russ. & Engl.). <https://doi.org/10.30730/gtr.2020.4.3.321-335.336-350>

Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island

Olga A. Nikitenko*, Valery V. Ershov

Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

*E-mail: nikitenko.olga@list.ru

Abstract. There are four areas of mud volcanism traditionally set off on Sakhalin Island. Each of them is characterized by one or more eruptive mudflow seepage domains of different morphology. This article considers the results of a study of regional features of the chemical and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) composition of groundwater discharging from all known mud volcanoes in the region. A pooled analysis of available literature data showed the studied waters to be heterogeneous in their geochemical parameters. This heterogeneity is most significantly manifested for the total mineralization, which average values vary from 0.1 to 22.5 g/l in the waters of different mud volcanic seepage domains. Mud volcanic waters

in the region are also represented by different hydrochemical types, but $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ waters are the most common. The isotopic characteristics testify the waters of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes to be formed as a result of mixing the original sea waters buried under sedimentation with meteoric and dehydration waters. One of the key factors in the metamorphization of these waters is the influx of large amounts of CO_2 into the channels of mud volcanoes, which contributes to more intensive leaching of aluminosilicate water-bearing rocks and leads to an increase in the content of Na^+ and Mg^{2+} in mud volcanic waters. By the pooled geology and geochemical data, we made an assumption that the waters of Duginsky and Lesnovsky mud volcanic manifestations do not refer to mature groundwaters of deep circulation, thus being not generally typical for mud volcanoes. Water-formation temperatures of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes calculated using the Mg–Li hydrochemical geothermometer vary from 51 to 105 °C, which corresponds to depths range from 1.3 to 2.6 km. Water-formation temperatures of the Duginsky thermal and mineral springs calculated using the K–Mg geothermometer average 70 °C, which corresponds to the occurrence of an aquifer feeding this fluid system at a depth of 2.1 km.

Keywords: mud volcanoes, groundwater, chemical composition, stable isotopes, water–rock–gas interaction, Sakhalin Island

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

Введение

Грязевой вулканизм является одной из форм проявления эндогенных процессов на поверхности Земли, которые обеспечивают фокусированную разгрузку подземных флюидов в разломных зонах земной коры. Как правило, грязевые вулканы формируются в осадочных бассейнах с большой мощностью осадочного чехла и обычно совмещаются с крупными нефтегазовыми месторождениями. Обязательным условием для развития грязевого вулканизма предполагается наличие разрывных нарушений, по которым осуществляется вертикальный перенос подземных флюидов [Алиев и др., 2015].

Одной из актуальных и наиболее сложных фундаментальных проблем при изучении процессов грязевого вулканизма является выяснение источников и механизмов генерации грязевулканического вещества. Решение этой проблемы представляется возможным на основе анализа закономерностей химического и изотопного состава жидких, твердых и газообразных продуктов грязевулканической деятельности. Геохимические исследования грязевых вулканов связаны также с решением ряда практических задач. Приуроченность грязевых вулканов к глубинным разломам земной коры позволяет изучать взаимосвязи флюидных систем с региональными сейсмотектоническими процессами [Каменев и др., 2019]. Кроме того, проявления грязевого вулканизма служат одним из критериев поиска нефтегазовых месторождений, а так-

же рассматриваются в качестве значимого источника поступления парниковых газов в атмосферу [Ершов, Бондаренко, 2020].

География грязевого вулканизма охватывает более 40 стран [Алиев и др., 2015]. Наиболее масштабно грязевулканическая деятельность проявилась в Азербайджане и прилегающей акватории южного Каспия. В России грязевые вулканы известны на Керченском и Таманском полуостровах, а также в Западной Кубани и акваториях Азовского и Черного морей. Перечисленные регионы часто объединяют в Керченско-Таманскую грязевулканическую провинцию, которая является вторым крупным районом развития грязевого вулканизма в мире. Грязевые вулканы в России известны также на Дальнем Востоке – на о. Сахалин. Проведенный нами ранее сравнительный анализ вещественного состава продуктов деятельности грязевых вулканов Азербайджана и о. Сахалин показал, что помимо различий по морфологическим признакам и интенсивности пароксизмальной деятельности сахалинские вулканы несколько отличаются от азербайджанских и по геохимическому составу жидких, твердых и газообразных выбросов [Никитенко и др., 2018]. Более того, грязевые вулканы, расположенные на о. Сахалин, тоже сильно различаются между собой по морфологии, занимаемой площади, пароксизмальной и грифонно-сальзовой стадиям деятельности.

В целом о. Сахалин уникальное место для изучения грязевого вулканизма: структурно-

динамическая позиция острова в активной зоне перехода от континента к океану определяет наличие мощных осадочных толщ с нефтяными и газовыми залежами, многочисленных разрывных нарушений, высокую степень дислоцированности отложений, интенсивную современную сейсмотектоническую активность. Гидрогеохимические исследования грязевулканических проявлений о. Сахалин проводились в основном в 60–70-е годы прошлого века. В последнее десятилетие в Институте морской геологии и геофизики ДВО РАН подобные работы были возобновлены и получен ряд новых результатов с использованием современных инструментальных методов.

Целью данной работы является обобщение и анализ гидрогеохимических данных грязевых вулканов о. Сахалин для понимания закономерностей формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод в регионе. Кроме того, мы полагаем, что геохимическая специфика грязевулканических проявлений в регионе, возможно, обусловлена выраженной неоднородностью геолого-тектонических условий зон их развития. Этот аспект также рассматривается в статье.

Гидрогеологическая и тектоническая характеристика районов исследования

На о. Сахалин традиционно выделяют четыре района проявления грязевого вулканизма: Южно-Сахалинский и Лесновский грязевые вулканы – на юге; вулкан Восточный и группа Пугачевских вулканов (Главный Пугачевский, Малый Северный, Малый Южный) – в центральной части, Дагинское грязевулканическое проявление – на севере. Районы проявления грязевого вулканизма на о. Сахалин находятся в разных геолого-тектонических условиях. При этом все грязевые вулканы локализуются в осадочных бассейнах вдоль крупных глубинных разломов земной коры [Геология СССР... , 1970].

Южно-Сахалинский грязевой вулкан по своей морфологии представляет собой вулкан в классическом его понимании. Это высокий холм формы усеченного конуса диаметром более 400 м в основании, сложенный глинистыми отложениями. Площадь выбросов свежей сопочной брекчии на этом вулкане составляет около 5 га. На вершине холма имеются группы грифонов и сальз,

из которых активно выделяются вода, газ и сопочный ил. Периодически (с интервалом около 20 лет) происходят мощные извержения вулкана, после которых ландшафт местности существенно изменяется. Наиболее сильные извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана были зарегистрированы в 1959, 1979 и 2001 гг. [Мельников, Ершов, 2010]. Последнее извержение достаточно высокой мощности произошло весной 2020 г.

Пугачевские грязевые вулканы имеют форму плоских дисков и приурочены к общей для них заболоченной овально-округлой котловине размером 2×1.5 км. Каждые несколько лет здесь происходят извержения разной мощности, после которых образуются новые грязевые поля округлой формы. По имеющимся в литературе данным, на Главном Пугачевском вулкане с 1906 г. зарегистрировано 15 извержений – в 1906(?), 1911, 1929, 1933, 1934, 1935, 1948(?), 1952, 1961, 1967, 1988, 1996, 2002, 2003 и 2005 гг. [Ершов, Мельников, 2007]. Поскольку наблюдения за деятельностью Пугачевского грязевого вулкана нерегулярны, вероятно, некоторые извержения небольшой мощности могли быть не зафиксированы. Как видим, Пугачевский вулкан отличается от Южно-Сахалинского более частыми извержениями, мощность которых довольно различна. Наиболее крупные извержения на Пугачевском вулкане наблюдались в 1934 и 2005 гг., когда выбросами свежей сопочной брекчии была покрыта территория около 10 га. В периоды других извержений площадь выброшенной сопочной брекчии редко превышала 1 га. Стоит отметить также, что современная грифонно-сальзовая активность на Пугачевском вулкане существенно ниже, чем на Южно-Сахалинском.

Примерно в 4 км к север-северо-востоку от Пугачевских вулканов расположен влк. Восточный. В отличие от Южно-Сахалинского и Пугачевского, это довольно небольшое грязевулканическое проявление с гораздо меньшей активностью. Нет никаких достоверных сведений об извержениях этого вулкана. Поля свежей брекчии здесь отсутствуют, функционируют только несколько небольших сальз, расположенных в нескольких метрах друг от друга.

Тектонически Южно-Сахалинский, Восточный и группа Пугачевских вулканов приурочены к крупному Центрально-Сахалинскому разлому, который является границей

сочленения Западно-Сахалинского антиклинория и Центрально-Сахалинского синклинория. 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 [Геология СССР... , 1970]. Грязевые вулканы здесь расположены в главном поле выхода на дневную поверхность меловых пород. В пределах этого поля меловая толща разреза расчленяется на красноярковскую, быковскую, найбинскую и айскую свиты. Для грязевых вулканов материнской является быковская свита, которая сложена однородными аргиллитами и глинистыми алевролитами [Мельников, Ильев, 1989]. Накопление осадков быковской свиты происходило в морских условиях. На протяжении сеноманского и туронского веков в пределах Западно-Сахалинской структурно-фациальной зоны располагался крупный морской бассейн, в котором образовалась толща осадочных отложений быковской свиты мощностью более 2000 м [Гидрогеология СССР... , 1972].

С позиции гидрогеологии данные грязевые вулканы находятся на границе Западно-Сахалинского гидрогеологического массива и Сусунайского гидрогеологического бассейна. В Западно-Сахалинском гидрогеологическом массиве преимущественно распространены безнапорные трещинные и трещинно-жильные воды. Водоносные комплексы приурочены 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. Трещинно-жильные воды глубокой циркуляции (вскрыты нефтепоисковой скважиной на глубине около 2 км) являются хлоридно-натриево-кальциевыми, а их минерализация составляет 33 г/л [Гидрогеология СССР... , 1972].

В Сусунайском межгорном бассейне, примыкающем на востоке к Центрально-Сахалинскому разлому, развиты водоносные комплексы, приуроченные к породам четвертичного, плиоценового и миоценового возраста. 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, верхне- и среднемиоценового, а также нижнемиоценового возраста. Для плиоценового водоносного комплекса характерны гидрокарбонатно-натриевые воды (местами гидрокарбонатно-хлоридные), смешанные по катионам, с минерализацией 0.2–0.3 г/л. В нижележащих горизонтах, относящихся к более древним водоносным комплексам, развиты хлоридно-натриевые воды с повышенной минерализацией, достигающей 22 г/л [Гидрогеология СССР... , 1972].

Лесновский вулкан находится вблизи пос. Лесное в 3 км от берега Охотского моря в русле правого притока р. Очепуха. Это небольшое грязевулканическое проявление представлено несколькими неглубокими (20–30 см) сальзами диаметром около 5 м [Мельников, Ильев, 1989]. Извержение этого вулкана зарегистрировано только один раз – более 30 лет назад. В настоящее время грифонно-сальзовая деятельность на этом вулкане отсутствует. Лесновский грязевой вулкан находится в северной части Муравьевской низменности, расположенной между Сусунайским и Тонино-Анивским хребтами. В районе значительно распространены палеозойские и мезозойские отложения, на которых резко несогласно залегают неогеновые отложения, слагающие отдельные, небольшие по площади разобщенные поля [Геология СССР... , 1970]. Исходя из геологических данных [Мельников и др., 2008], максимальная мощность неогеновых отложений в районе Лесновского грязевого вулкана не превышает 800 м. На данной территории также установлены обнаженные участки верхнемеловых пород, выходящие из-под покрова неогеновых отложений, представленные найбинской, быковской и красноярковской свитами. В работе [Мельников, Ильев, 1989] сделано предположение, что материнской для Лесновского грязевого вулкана является

все та же быковская свита. Маломощные отложения этой свиты установлены в обнажениях р. Подорожная в 10 км к югу от места разгрузки грязевого вулкана. В средне-нижнемиоценовых отложениях развиты гидрокарбонатно-хлоридные натриево-магниевые/кальциевые воды с минерализацией около 0.1–0.2 г/л [Гидрогеология СССР... , 1972].

Дагинское грязевулканическое проявление сильно отличается от остальных грязевых вулканов о. Сахалин. Оно представляет собой группу небольших грифонов и сальз, диаметр которых составляет в основании, как правило, несколько десятков сантиметров. Эти грифоны и сальзы расположены на побережье Ныйского залива Охотского моря и периодически затапливаются приливом. Рядом – в пределах нескольких сотен метров к юго-западу – находится Дагинское термоминеральное месторождение, которое представлено на земной поверхности несколькими десятками высокодебитных горячих ключей. Сведения о какой-либо пароксизмальной деятельности на этом грязевулканическом участке отсутствуют.

Дагинский грязевулканический участок расположен в восточной части Северо-Сахалинской низменности и тектонически контролируется субмеридиональной Хоккайдо-Сахалинской разломной зоной. Ее нижний структурный ярус, вероятно, складывается породами палеогена и позднего мела, верхний – отложениями неогена, мощность которых достигает в прогибах 6–8 км [Геология СССР... , 1970]. Неогеновые отложения резко несогласно залегают на отложениях нижнего структурного яруса и подразделяются на мацигарскую, даехуриинскую, уйнинскую, дагинскую, окобыкайскую и нутовскую свиты. Все свиты, кроме средней части дагинской, представлены морскими терригенными песчано-алевритовыми осадками, тогда как средняя часть дагинской свиты состоит из пресноводных континентальных угленосных отложений. Грязевулканический участок приурочен к зоне тектонического нарушения северо-восточного простирания, развитого в горизонтах нутовской свиты плиоценового возраста, состоящей из мелкозернистых глинистых рыхлых песчаников. С гидрогеологической позиции Дагинское грязевулканическое проявление соответствует восточной части Северо-Сахалинского артезианского бассейна, в геологическом строении кото-

рого принимают участие рыхлые и слаболигифицированные отложения четвертичного, плиоценового и миоценового возраста общей мощностью до 2–8 км [Гидрогеология СССР... , 1972]. В пределах бассейна прослеживается четко выраженная гидрохимическая зональность. В основной области бассейна широко развиты пресные и солоноватые (до 3 г/л) гидрокарбонатно-натриевые воды. В восточной окраине бассейна в разрезе преобладают хлоридно-натриевые воды с минерализацией 12–28 г/л, в отдельных случаях встречаются менее минерализованные воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого состава, в то время как зона пресных и солоноватых вод здесь имеет небольшую мощность [Гидрогеология СССР... , 1972].

Материалы и методы исследования

В работе обобщены и проанализированы результаты собственных исследований авторов 2015–2017 гг. по изотопному и химическому составу вод грязевых вулканов о. Сахалин, а также ранее опубликованные данные. В литературных источниках для Южно-Сахалинского грязевого вулкана изучены 13 проб [Ершов, Никитенко, 2017; Лагунова, Гемп, 1978; Чернышевская, 1958; Челноков и др., 2015; Шилов и др., 1961], для Пугачевского – 6 [Сирьк, 1968; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978], для влк. Восточный – 1 [Сирьк, 1968], для Лесновского вулкана – 1 [Мельников, Ильев, 1989], для Дагинского грязевулканического проявления – 1 проба [Цитенко, 1961a]. Немногочисленные литературные данные, касающиеся геохимии грязевулканических вод о. Сахалин, относятся преимущественно к 60–70-м гг. XX в. Они отражают в основном макрокомпонентный состав вод, в то время как микроэлементный и изотопный ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состав для вод некоторых вулканов вообще не определялся. Химико-аналитические определения этого периода характеризуются довольно широким разбросом значений как для общей минерализации, так и для многих компонентов. Следовательно, встает вопрос о представительности этих проб. Например, для вод Пугачевских грязевых вулканов отмечается очень высокий коэффициент вариации для общей минерализации – 96 %. Наши исследования и мировой опыт гидрогеохимических исследований грязевых вулканов не подтверждают такую низкую соленость грязевулканических вод.

В этой связи данные из работы [Сирык, 1968] по образцам вод Пугачевского вулкана с минерализацией менее 1 г/л не учитывались нами при анализе. Кроме того, для некоторых проб обнаружены достаточно большие погрешности в количественном химическом анализе (или же опечатки в публикации), поскольку при наличии в результатах анализа всех главных анионов и катионов эти пробы не отвечают основополагающему принципу электронной нейтральности. Наибольшее расхождение между суммой эквивалентов анионов и катионов (18.5 %) установлено для одной пробы Пугачевского грязевого вулкана [Лагунова, Гемп, 1978]. Однако, несмотря на высокое расхождение в электронейтральности, концентрации основных анионов и катионов в этой пробе во многом соответствуют типичному составу вод Пугачевского вулкана. Поэтому данную пробу мы не исключали из общего массива данных, но не учитывали при анализе и построении графических зависимостей между различными гидрогеохимическими показателями исследуемых вод, поскольку она вносит сильные искажения при формировании линии тренда.

Очевидно, что имеющиеся сведения о геохимии грязевулканических вод о. Сахалин требовали уточнения и проведения дополнительных исследований. Авторами в последнее десятилетие выполнен большой объем гидрогеохимических исследований грязевых вулканов. Основная часть их проведена на Южно-Сахалинском вулкане – 46 проб (полевой сезон 2015 г.), группе Пугачевских вулканов – 5 проб (сентябрь 2016 и август 2017 г.) и на влк. Восточный – 3 пробы (август 2017 г.).

Анализ химического состава исследуемых вод выполнен в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН. Концентрации анионов (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) и катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) определялись методом ионной хроматографии, концентрация HCO_3^- – титриметрическим методом. Определения изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод проводились в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» методом инфракрасной лазерной спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Гидрохимические исследования показали, что воды грязевых вулканов о. Сахалин весьма неоднородны по химическому составу (рис. 1). Эта неоднородность проявляется прежде всего в довольно сильных различиях по общей минерализации. По результатам

наших опробований, наиболее высокая минерализация характерна для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана – в среднем 22.5 г/л. Для влк. Восточный средний показатель минерализации 11.1 г/л, для вод Пугачевских грязевых вулканов – 11.2 г/л. Исходя из литературных данных, минерализация вод Восточного и Южно-Сахалинского грязевых вулканов согласуется с показателями прошлых лет. Для вод же Пугачевских грязевых вулканов, по данным исследований 1960–1970-х годов, средний показатель минерализации 6.2 г/л, это практически в два раза меньше наших значений (рис. 1). Такой низкий показатель минерализации, вероятно, обусловлен разбавлением грязевулканических вод пресными атмосферными осадками, так как общее содержание растворенных солей в пробах Пугачевских грязевых вулканов в тот период значительно варьирует, от 2.6 до 12.5 г/л [Сирык, 1968; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978]. Наиболее низкой минерализацией, по литературным данным, характеризуются воды Дагинского (3.3 г/л) и Лесновского (0.1 г/л) грязевых вулканов [Цитенко, 1961а; Мельников, Ильев, 1989].

Кислотно-щелочные свойства вод сахалинских грязевых вулканов варьируют в относительно небольших пределах: значения pH для вод Южно-Сахалинского вулкана находятся в диапазоне от 7.0 до 9.2, для Пугачевского – от 7.9 до 8.7, для вулкана Восточный – от 7.8 до 8.2. По соотношению основных ионов воды грязевых вулканов о. Сахалин относятся к разным гидрохимическим типам (по классификации С.А. Щукарева). Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, воды Дагинского имеют четко выраженный хлоридно-натриевый состав, Лесновского – гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатный натриево-магниевый.

Наблюдаемая неоднородность химического состава грязевулканических вод о. Сахалин, вероятно, определяется исходным составом материнского грязевулканического вещества. Прежде всего это может быть обусловлено приуроченностью грязевых вулканов к разным водоносным комплексам, которые различаются вещественным составом водовмещающих пород, гидрохимической спецификой, а также скоростью водообмена.

Химический состав вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых

вулканов свидетельствует об их разгрузке с достаточно больших глубин. Воды Лесновского вулкана являются фактически ультрапресными и по своим гидрохимическим характеристикам соответствуют водам зоны выветривания. Мы полагаем, что формирование вод Лесновского вулкана происходит при активном участии вод зоны свободного водообмена. Вообще говоря, химический состав вод, разгружающихся на данном участке, ставит под вопрос принадлежность рассматриваемого природного объекта к грязевым вулканам. Однако решение этого вопроса требует дополнительного изучения.

Что же касается химического состава вод Дагинского грязевулканического проявления, то приуроченность этого объекта к прибрежной части Ныйского залива обуславливает значительное влияние морских вод на гидрогеологический режим вулкана. В работах [Цитенко, 1961a, 1961b] указано, что изменение минерализации и химического состава вод в пределах Дагинского участка обусловлено разной степенью смешения слабominерализованных вод глубинных горизонтов, характеризующихся повышенным содержанием гидрокарбонат-иона, с морскими водами. При этом предполагается,

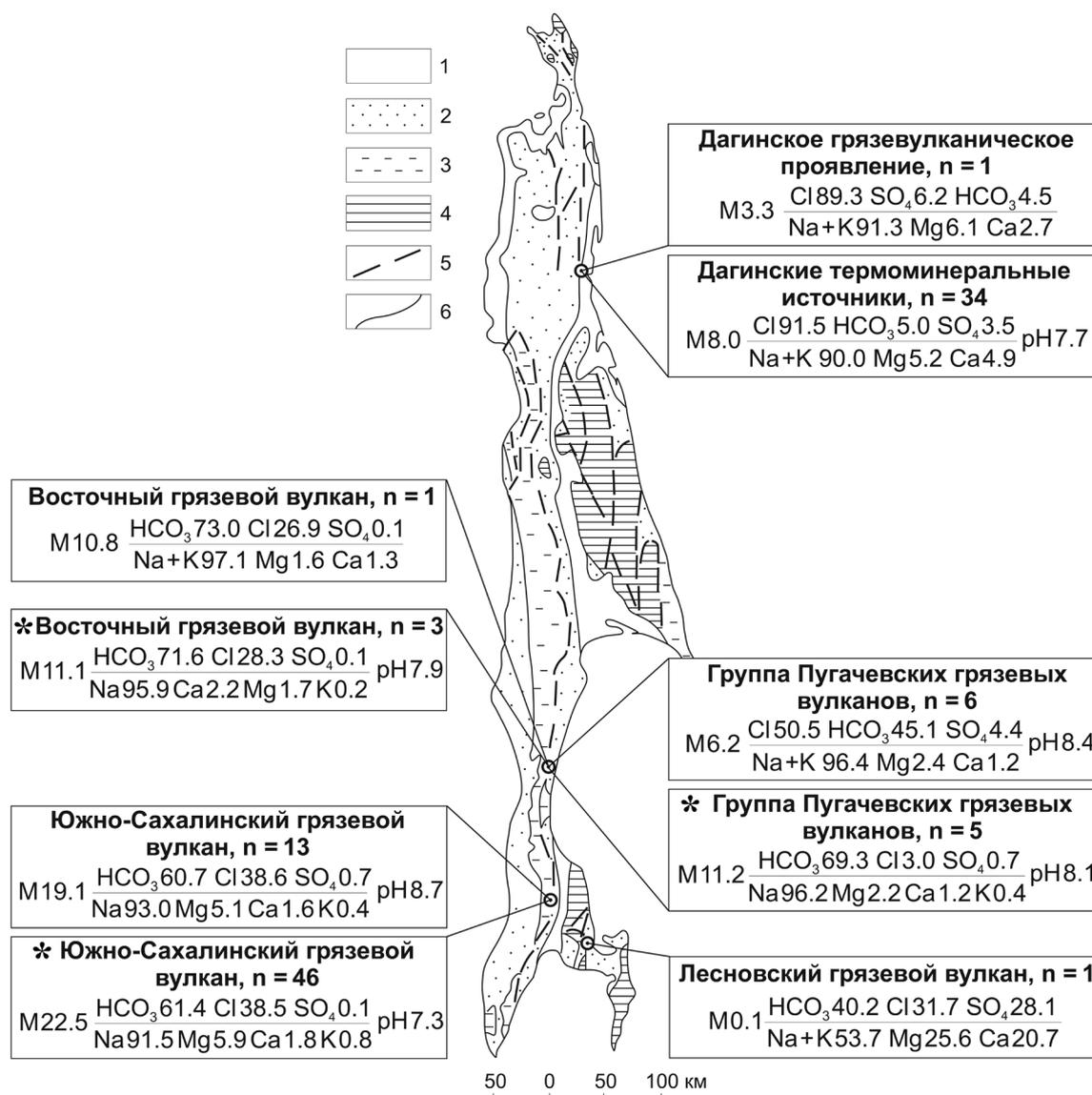


Рис. 1. Пространственные различия в химическом составе вод грязевулканических проявлений о. Сахалин с указанием геологических условий: 1 – четвертичная система, 2 – палеоген-неогеновая система, 3 – меловая система, 4 – палеозой-мезозойская система; 5 – основные разрывные дислокации; 6 – стратиграфические границы. Для показателей химического состава показаны средние значения; n – количество проб; звездочкой обозначены данные собственных исследований.

что «грязевые вулканчики и горячие ключи имеют одну генетическую природу» [Цитенко, 1961a, с. 174]. Действительно, грязевулканические и термоминеральные воды на Дагинском участке схожи по своему химическому составу [Жарков, 2018; Цитенко, 1961a, 1961b] (рис. 1). По соотношению основных компонентов и те, и другие относятся к хлоридно-натриевому типу. Заметим, что термальные воды здесь очень разнородны по своей минерализации – от 1.4 до 23.7 г/л [Жарков, 2018; Цитенко, 1961a]. Территориально Дагинское гидротермальное поле подразделяют на три участка разгрузки минеральных вод – Северный, Центральный и Южный [Жарков, 2018; Сахаров и др., 2020]. По данным [Жарков, 2018], грязевые грифоны располагаются на Северном участке, где минерализация термальных вод от 2.0 до 8.5 г/л, что в целом соответствует обычной минерализации вод из грязевых грифонов. Поэтому мы также склонны полагать, что воды из грифонов и термальных источников на Дагинском участке имеют общий генезис. Отметим, что химический состав Дагинских терм изучен в большей степени. В случае отсутствия сведений о каких-либо гидрохимических показателях для вод из Дагинских грязевых грифонов мы с соответствующими оговорками будем использовать данные, полученные для термальных источников.

Неоднородность химического состава грязевулканических вод о. Сахалин может быть обусловлена также различной газогеохимической специализацией разных районов острова. Согласно работе [Шакиров и др., 2012], на о. Сахалин выделяются две основные газогеохимические зоны: метановая и углекисло-метановая, которые различаются тектоническим строением и источниками углеводородов. В северо-восточной и восточной частях острова газопроявления представлены главным образом метаном, углекислый газ в них содержится в очень низких концентрациях. Так, для Дагинского грязевулканического участка основным компонентом свободно выделяющихся газов является CH_4 . В западной и юго-западной частях острова в газопроявлениях возрастает доля углекислого газа, вплоть до того, что он может являться преобладающим компонентом. Самые высокие концентрации CO_2 наблюдаются на Южно-Сахалинском вулкане – до 95 об. %. На вулканах Пугачевский и Восточный концентрация CO_2 достигает 40 об. %.

Таким образом, на о. Сахалин наблюдаем тенденцию к возрастанию концентрации CO_2 в составе свободных газов грязевых вулканов в южном направлении. В этом же направлении отмечается изменение гидрохимического типа грязевулканических вод от хлоридно-натриевого к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому.

Газонасыщенность подземных вод обуславливает направленность процессов взаимодействия в системе «вода–порода–газ», что приводит к существенным литолого-гидрогеохимическим изменениям компонентов этой системы. Известно, что обогащенность подземных вод CO_2 является главным фактором, определяющим интенсивность процессов гидролиза водовмещающих пород. Этот процесс сопровождается не только образованием вторичной минеральной фазы, но и поступлением в раствор подвижных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) из исходных минералов, а также образованием HCO_3^- [Шварцев, 1996].

Для вод грязевых вулканов о. Сахалин характерна сильная корреляционная зависимость между концентрациями Na^+ и Cl^- (рис. 2). При этом фигуративные точки на рис. 2 формируют два разных линейных тренда, угол наклона которых сильно различается. На этом основании коэффициент корреляции между концентрациями Na^+ и Cl^- был рассчитан для каждой группы фигуративных точек. Так, для вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов коэффициент корреляции Пирсона между Na^+ и Cl^- составляет 0.95. Для термальных и грязевулканических вод Дагинского участка этот коэффициент практически равен единице. Необходимо отметить, что точка, соответствующая Лесновскому грязевому вулкану, занимает промежуточное положение между двумя трендами, поэтому данная проба была исключена при расчете корреляционных зависимостей. Из расчетов также исключена одна проба из Пугачевского грязевого вулкана по причине несоблюдения принципа электронейтральности. Линейную корреляцию между Na^+ и Cl^- можно рассматривать как один из признаков того, что основным источником водной фазы грязевулканических флюидов являются седиментационно-погребенные морские воды, которые в дальнейшем испытывали разбавление пресными водами. Отметим, что положительная корреляционная связь между Na^+ и Cl^- на-

блюдается также для вод наземных грязевых вулканов в других регионах мира [Liu et al., 2009; Ray et al., 2013; и др.]. Однако фигуративные точки на диаграмме $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, соответствующие Южно-Сахалинскому, Пугачевскому и Восточному грязевым вулканам, находятся выше линии разбавления морской водой, т.е. эти воды существенно обогащены Na^+ . Соответственно, отношение Na/Cl для вод большинства грязевых вулканов о. Сахалин значительно превышает этот показатель для морской воды (который равен 0.55). Для вод Южно-Сахалинского вулкана отношение Na/Cl составляет в среднем 1.5, для Пугачевского – 1.7, для Восточного – 2.2. Только в водах Дагинского грязевулканического участка отношение Na/Cl довольно близко к морской воде – около 0.7. Для Лесновского вулкана это отношение равно 1.1, но воды этого вулкана низкоминерализованные ультрапресные, основным источником их пополнения, вероятно, являются воды атмосферно-инфильтрационного генезиса. Формирование химического состава этих вод происходит в результате процессов выветривания – разрушения горных пород при инфильтрации атмосферных осадков. При разложении силикатов и алюмосиликатов в водный раствор поступает ряд подвижных катионов, включая Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} [Драйвер, 1985]. Способность вод к выщелачиванию водовмещающих пород повышается за счет присутствия в них растворенного углекислого газа (атмосферного и/или микробиального происхождения). Часть растворенного CO_2 при взаимодействии воды с породами превращается в HCO_3^- .

Зависимость между концентрациями Na^+ и Cl^- в грязевулканических водах свидетельствует о поступлении этих элементов в грязевые вулканы из одного источника – в данном случае, как мы полагаем, из морской воды. Эта связь хорошо сохраняется в довольно широком диапазоне концентраций в процессах испарительного концентрирования грязевулканических вод или их разбавления метеорными водами. В этих случаях концентрации всех компонентов химического состава вод будут положительно коррелировать не только с содержанием ионов Cl^- (и, таким образом, зависеть от общей минерализации), но и между собой. Однако более детальные исследования позволяют понять, что корреляционная связь между концентрациями Na^+ и Cl^- для вод грязевых вулканов может

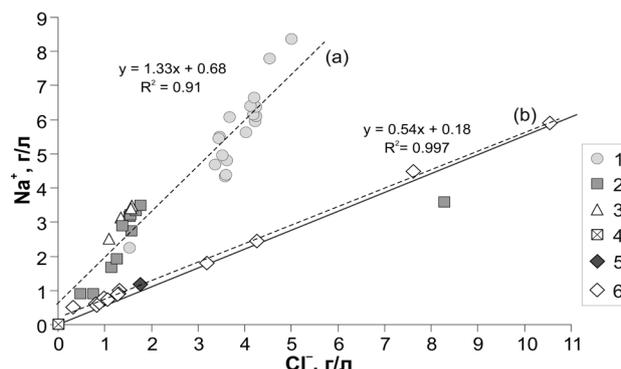


Рис. 2. Соотношение концентраций Cl^- и Na^+ в водах сахалинских грязевых вулканов (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный, 4 – Лесновский, 5 – Дагинский) и Дагинских термальных источников (6). Сплошная линия – гипотетический тренд разбавления морской воды. Пунктирные линии – линейные регрессионные зависимости, построенные по методу наименьших квадратов (а – для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов, б – для термальных и грязевулканических вод Дагинского участка). Одна проба из Пугачевского вулкана исключена из расчетов при построении тренда (см. пояснения в тексте).

иметь разную силу или вовсе отсутствовать. Так, в ходе гидрогеохимического мониторинга, проведенного нами на Южно-Сахалинском грязевом вулкане в 2015 г., было установлено, что для грязевулканических вод, не подвергшихся разбавлению атмосферными осадками, коэффициент корреляции между содержаниями Na^+ и Cl^- близок к нулю [Никитенко и др., 2017]. Тогда как при разбавлении грязевулканических вод метеорными водами наблюдается положительная зависимость между Na^+ и Cl^- . Особенностью этих наблюдений был отбор большого количества проб в течение нескольких месяцев. Причем концентрации основных анионов и катионов в этих пробах варьировали в небольшом диапазоне, поскольку пробы были собраны на одном и том же объекте. Результаты мониторинга позволяют говорить о том, что Na^+ дополнительно поступает в грязевулканические воды из какого-то другого источника. Следовательно, процессы разбавления или концентрирования могут затруднять идентификацию других процессов, участвующих в формировании химического состава грязевулканических вод.

Отношение Na/Cl в водах грязевых вулканов имеет отчетливую положительную корреляцию с $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, коэффициент корреляции Пирсона равен 0.96 (рис. 3). Данная зависимость показывает, что для вод с наиболее

низким содержанием HCO_3^- отношение Na/Cl довольно близко к значению этого показателя для морской воды. Это согласуется с гипотезой о том, что именно воды морского генезиса являются исходным источником для грязевулканических вод. Совместное увеличение концентраций Na^+ и HCO_3^- в грязевулканических водах является следствием процессов метаморфизации исходных седиментационных морских вод. Мы полагаем, что рост концентрации HCO_3^- происходит за счет поступления неорганического углерода (прежде всего растворения CO_2). Насыщенность грязевулканических вод углекислым газом усиливает их агрессивность к водовмещающим натрийсодержащим алюмосиликатным породам (например, к альбиту – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), в результате чего происходит интенсивное выщелачивание Na^+ из водовмещающих пород и его совместное накопление с HCO_3^- в водном растворе.

Концентрация Mg^{2+} в водах грязевых вулканов о. Сахалин, предположительно, также отражает разную степень метаморфизации грязевулканических вод в регионе. Воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана обогащены Mg^{2+} по сравнению с остальными вулканами: средний показатель отношения Mg/Cl для них 0.05. Концентрации Mg^{2+} в водах Пугачевского, Восточного и Дагинского грязевых вулканов сопоставимы: средний показатель Mg/Cl для них около 0.02. Наблюдаемое истощение грязевулканических вод Mg^{2+} по сравнению с морской водой (для нее

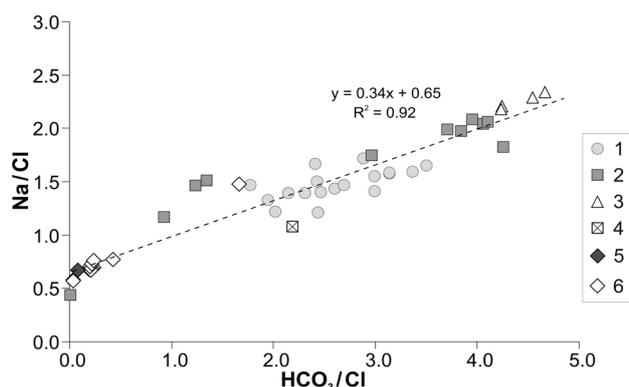


Рис. 3. Зависимость отношений Na/Cl и HCO_3^-/Cl в водах сахалинских грязевых вулканов (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный, 4 – Лесновский, 5 – Дагинский) и Дагинских термальных источников (6). Пунктиром показана линейная регрессионная зависимость, построенная по методу наименьших квадратов. Одна проба из Пугачевского вулкана исключена из расчетов при построении тренда (см. пояснения в тексте).

отношение Mg/Cl составляет 0.07), как мы полагаем, обусловлено процессами преобразования грязевулканических вод в результате взаимодействия в системе «вода–порода–газ», в частности процессами осаждения карбонатных минералов и ионного обмена с глинами.

Концентрация Ca^{2+} в грязевулканических водах в основном регулируется карбонатным равновесием. Термодинамические расчеты показывают, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов сильно пересыщены по CaCO_3 . Значения индекса насыщения SI (saturation index) составляют в среднем 1.5; 1.4–1.6; 1.5–1.7 соответственно. Нами также было экспериментально установлено осаждение карбоната кальция в этих водах [Никитенко, 2019]. Как следствие, процесс осаждения CaCO_3 способствует выведению Ca^{2+} из водного раствора с новообразующейся минеральной фазой. Быстро изменяющиеся параметры карбонатной системы: pH, концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} – определяют интенсивность процесса осаждения карбоната кальция в грязевулканических водах. В связи с этим содержание Ca^{2+} в водах грязевых вулканов о. Сахалин может довольно сильно изменяться в пределах даже одного вулкана и не формирует четкой дифференциации грязевулканических вод в регионе по данному показателю.

Концентрации таких микрокомпонентов, как литий и бор, в водах разных грязевых вулканов региона различаются (рис. 4). На диаграмме Cl–B–Li вулканы хорошо дифференцированы. При этом поля Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов располагаются достаточно близко между собой и характеризуются повышенным содержанием лития и бора относительно морской воды. Тогда как поле Дагинских термоминеральных источников обособлено от них и расположено ближе к точке морской воды. По результатам наших опробований, концентрация лития в водах сахалинских вулканов составляет от 0.2 до 7.3 мг/л, бора – от 210 до 360 мг/л. Наибольшее содержание лития наблюдается в водах Южно-Сахалинского вулкана, бора – в водах влк. Восточный. Повышенные концентрации бора специфичны для вод не только сахалинских, но и большинства грязевых вулканов мира [Mazzini, Etioppe, 2017]. Например, в водах вулканов Керченского п-ова концентрация бора может достигать 1636 мг/л [Sokol et al., 2019]. Считается,

что обогащение грязевулканических вод бромом происходит в результате его десорбции из глинистых минералов в процессе превращения смектита в иллит [Лаврушин и др., 2015; Hensen et al., 2004; Sokol et al., 2019]. По всей видимости, наблюдаемые вариации содержания бора в водах грязевых вулканов о. Сахалин отражают разную степень постседиментационных преобразований, происходящих в системе «вода–порода–газ».

Для оценки термодинамических условий формирования вод грязевых вулканов о. Сахалин применялись гидрохимические геотермометры – полуэмпирические зависимости, которые связывают концентрации некоторых компонентов химического состава и температуру подземных вод. Для получения более надежных температурных оценок использовалось несколько геотермометров: Mg–Li, Na–Li, K–Na и K–Mg [Giggenbach, 1988; Kharaka, Mariner, 1989]. Необходимо отметить, что значения глубинных температур формирования вод грязевых вулканов, получаемые из расчета по гидрохимическим геотермометрам, необходимо считать ориентировочными, поскольку их использование не всегда дает однозначные результаты. Выполненные расчеты показывают, что температуры формирования вод грязевых вулканов на о. Сахалин несколько различаются (см. таблицу).

Пластовые температуры для влк. Восточный составляют, по данным разных геотермометров, от 51 до 55 °С. Аналогичные оценки для Южно-Сахалинского и Пугачевского

вулканов заметно выше: в диапазоне 81–151 и 69–136 °С соответственно. Для расчета температур формирования вод грязевых вулканов наиболее подходящим считается Mg–Li геотермометр, который был специально разработан для вод осадочных бассейнов широкого диапазона минерализации [Лаврушин, 2015]. Исходя из значений температур, полученных по Mg–Li геотермометру, и величины геотермического градиента на исследуемой территории [Веселов и др., 1997], были сделаны оценки глубины залегания грязевулканических камер. Так, средняя глубина залегания резервуаров, из которых осуществляется водное питание, составляет для Южно-Сахалинского вулкана около 2.6 км, для Пугачевского – 2.5 км, для влк. Восточный – 1.3 км.

Пластовые температуры для вод Дагинских термоминеральных источников по разным геотермометрам определены в диапазоне от 65 до 100 °С (см. таблицу). Наиболее подходящими для вод гидротермальных систем считаются K–Mg и Na–K геотермометры [Giggenbach, 1988]. Глубинные температуры формирования вод Дагинских термоминеральных источников, рассчитанные по K–Mg геотермометру, составляют в среднем 70 °С, по Na–K геотермометру – 100 °С. Интерпретируя разницу в показаниях, следует учитывать, что Na–K геотермометр обычно используется для оценки пластовых температур свыше 150 °С [Kharaka, Mariner, 1989]. Кроме того, температуры, рассчитанные по K–Mg геотермометру, следует считать более надежными, поскольку равновесное состояние концентраций K и Mg в термальных водах достигается гораздо быстрее, чем концентраций Na и K, в результате чего K–Mg

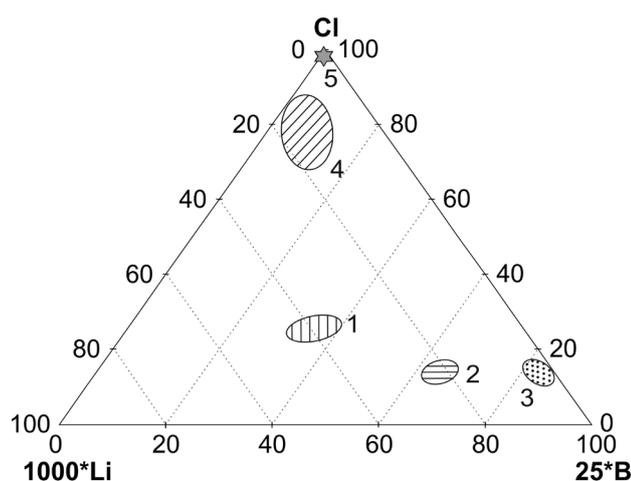


Рис. 4. Соотношение концентраций (в мг/л) Cl, Li и B в водах сахалинских грязевых вулканов (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный) и Дагинских термальных источников (4). Для сравнения показаны концентрации соответствующих компонентов в морской воде (5).

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

Геотермометр	Температура, °С			
	1	2	3	4
Mg–Li	105	102	51	65
Na–K	113	82	55	100
K–Mg	81	69	55	70
Na–Li	151	136	53	91

Примечания. 1, 2 и 3 – Южно-Сахалинский, Пугачевский и Восточный грязевые вулканы соответственно; 4 – Дагинские термальные источники. По каждому геотермометру представлены средние значения расчетных температур.

геотермометр быстрее реагирует на изменения пластовых температур [Giggenbach, 1988]. В соответствии с температурами, полученными по K–Mg геотермометру, и величиной геотермического градиента на исследуемой территории [Штейн, 1962] формирование термоминеральных вод Дагинского месторождения происходит на глубине 2.1 км.

Изотопный состав вод грязевых вулканов о. Сахалин до недавнего времени был изучен очень слабо. Нами получены изотопные определения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов [Ершов, 2017, 2018]. Для вод Лесновского и Дагинского грязевулканических проявлений изотопные определения отсутствуют. Предполагая общий генезис грязевулканических и термоминеральных вод на Дагинском участке и, как следствие, схожие изотопные показатели для этих вод, в данной работе мы используем изотопные характеристики Дагинских термоминеральных источников из работы Р.В. Жаркова [2008].

Изотопный состав вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов существенно отличается от состава метеорных и морских вод (рис. 5). Диапазон вариаций значений $\delta^{18}\text{O}$ в основном составляет от +1.0 до +7.2 ‰ SMOW, а значения δD колеблются в интервале от –36.0 до –15.0 ‰ SMOW. Видно, что по изотопному составу воды этих вулканов различаются незначительно и образуют практически единое поле на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD . Отметим, что характерные значения изотопных показателей вод большинства грязевых вулканов мира находятся в интервалах (–1 +7) ‰

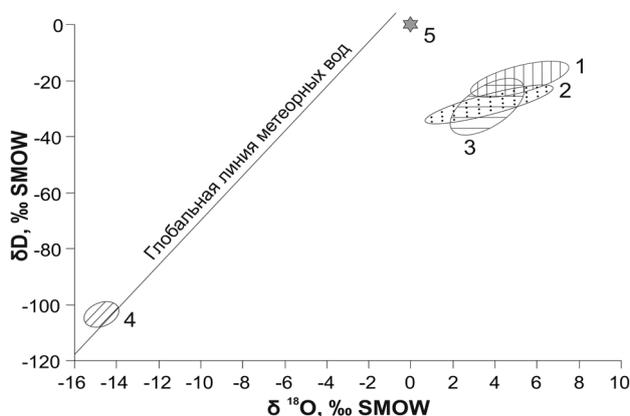


Рис. 5. Изотопный состав вод сахалинских грязевых вулканов (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Пугачевский, 3 – Восточный), Дагинских термальных источников (4) и стандартной морской воды (SMOW – standard mean ocean water) (5).

для $\delta^{18}\text{O}$ и (–30...–10) ‰ для δD [Никитенко, Ершов, 2017].

Содержания $\delta^{18}\text{O}$ и δD свидетельствуют, что воды перечисленных грязевых вулканов о. Сахалин в основном формируются в результате смешения исходных седиментационно-погребенных морских вод с метеорными и дегидратационными водами. Напомним, что изотопно-тяжелые дегидратационные воды выделяются при трансформации глинистых минералов в области высоких температур и давлений.

Дагинские термоминеральные источники существенно отличаются по своим изотопным показателям от перечисленных выше грязевых вулканов о. Сахалин. Содержания $\delta^{18}\text{O}$ и δD в термальных водах Дагинского месторождения находятся в интервалах (–15.3...–14.1) и (–106.8...–101.7) ‰ SMOW соответственно, что указывает на метеорное происхождение этих вод. Кроме того, изотопный состав изливающихся термоминеральных вод практически идентичен изотопному составу грунтовых вод в данном районе [Жарков, 2008].

Существенные гидрогеохимические отличия Дагинского грязевулканического проявления от Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов позволяют предположить, что данное водогрязепроявление нельзя относить к грязевым вулканам. Ранее авторами работы [Сорочинская и др., 2008] уже было предложено считать Дагинское водогрязепроявление локальной гидротермальной системой на том основании, что оно отличается от Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов по изотопному и химическому составу свободных газов, элементному и минералогическому составу выделяемой грязевой массы. Причем источником твердых выбросов являются, вероятно, молодые неогеновые глины. Кроме того, здесь нет типичных для грязевых вулканов взрывоподобных извержений и образующихся после них полей сопочной брекчии.

Заключение

По результатам исследований установлено, что грязевулканические воды на о. Сахалин весьма неоднородны по химическому составу. Эта неоднородность проявляется в первую очередь в минерализации подземных вод. Средний показатель для разных грязевулканических проявлений варьирует

от 0.1 до 22.5 г/л. Наиболее высокая соленость свойственна водам Южно-Сахалинского вулкана, а самая низкая – водам Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений. Воды сахалинских грязевых вулканов относятся также к разным гидрохимическим типам. Южно-Сахалинский, Пугачевский и Восточный вулканы выносят на поверхность гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые воды, тогда как в пределах Дагинского грязевулканического участка разгружаются воды хлоридно-натриевого состава, а воды Лесновского вулкана характеризуются гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатным натриево-магниевым составом. Наблюдаются различия и по содержанию микроэлементов в грязевулканических водах – таких как литий и бор. Этими микроэлементами богаты воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов. Указанная гидрогеохимическая неоднородность грязевулканических вод на о. Сахалин определяется, вероятно, как исходным составом материнского грязевулканического вещества, так и геолого-тектоническими условиями районов грязевого вулканизма.

С помощью Mg–Li, Na–K, K–Mg и Na–Li гидрохимических геотермометров сделаны оценки температур формирования грязевулканических вод о. Сахалин. Согласно Mg–Li геотермометру, для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов характерны пластовые температуры от 51 до 105 °С, а для Дагинских термоминеральных источников, согласно K–Mg геотермометру, – в среднем 70 °С. Исходя из региональных геотермических градиентов, глубина залегания водоносных пластов, питающих эти флюидные системы, составляет первые единицы километров.

Совместный анализ изотопного и химического состава вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов указывает на то, что источником водного питания для этих вулканов являются глубинные воды морского генезиса с разной степенью постседиментационных изменений. Одним из ведущих факторов метаморфизации исходных седиментационно-погребенных морских вод является поступление в грязевые вулканы водорастворимых форм неорганического углерода (в первую очередь CO_2). Насыщенность грязевулканических вод CO_2 усиливает их агрессивность к водовмещающим алюмосиликатным породам, что при-

водит к повышению содержания некоторых химических элементов в грязевулканических водах (в частности Na^+ и Mg^{2+}).

Гидрогеохимические данные свидетельствуют о том, что воды Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений нельзя отнести к зрелым водам глубинной циркуляции, которые длительное время взаимодействуют с вмещающими породами при достаточно высоких температурах и давлениях. Воды этих флюидных систем по своим параметрам – изотопному составу ($\delta^{18}\text{O}$ и δD), минерализации, содержанию специфических микроэлементов – не соответствуют водам подавляющего большинства грязевых вулканов мира. В то же время для вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов такое соответствие наблюдается. Вероятно, источники водного питания Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений располагаются в верхних структурных этажах зоны свободного водообмена.

Эти грязевулканические проявления также весьма своеобразны по своей морфологии. В частности, Южно-Сахалинский и Пугачевский вулканы формируют специфические грязевулканические ландшафты, характеризующиеся, например, наличием полей сопочной брекчии или растительной зональности в направлении от эруптивного центра к периферии вулкана. Лесновский же вулкан никак не выражен в рельефе или в ландшафтных обстановках.

Учитывая ультрапресный состав вод Лесновского вулкана, мы полагаем, что они представляют собой инфильтрационные воды, т.е. имеют метеорный генезис. Поэтому мы склонны думать, что данная флюидная система не должна считаться грязевулканическим проявлением. Пароксизмальная деятельность этой флюидной системы, зафиксированная в 1986 г., представляет собой, вероятно, локальный сброс пластового давления в верхнем водоносном горизонте (например, путем гидроразрыва). Однако необходимо учитывать, что к настоящему времени данные о химическом составе разгружаемых здесь вод получены только для одной пробы. Поэтому для более однозначных и достоверных выводов по этому вопросу требуется проведение дополнительных исследований. Скорее всего, также нельзя относить к грязевулканическим проявлениям и Дагинские грязевые грифоны. Результаты совокупного анализа геологических и гидрогеохимических данных

показывают существенные отличия данного водогрязепроявления от Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов.

Таким образом, до появления каких-либо новых геолого-геохимических данных мож-

но говорить о том, что на о. Сахалин всего два района проявления грязевого вулканизма: один на юге – Южно-Сахалинский вулкан, а второй в центральной части – вулкан Восточный и группа Пугачевских вулканов.

Список литературы

1. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. 2015. *Атлас грязевых вулканов мира*. Баку: Nafta-Press, 322 с.
2. Веселов О.В., Соинов В.В. 1997. Тепловой поток Сахалина и Южных Курильских островов. В кн.: *Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого океана с Евразией*. Т. 4. *Структура и вещественный состав осадочного чехла северо-запада Тихого океана*. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 153–176.
3. *Геология СССР*. Т. 32. *Остров Сахалин. Геологическое описание*. 1970. М.: Недра, 432 с.
4. *Гидрогеология СССР*. Т. 34. *Остров Сахалин*. 1972. М.: Недра, 344 с.
5. Драйвер Дж. 1985. *Геохимия природных вод*: пер. с англ. М.: Мир, 440 с.
6. Ершов В.В. 2017. Особенности вещественного состава продуктов деятельности Пугачевского грязевого вулкана (о-в Сахалин). В кн.: *Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVII Всероссий. молодеж. конф. с участием исследователей из других стран, 22–28 мая 2017, Иркутск*. Иркутск: Ин-т земной коры СО РАН, 88–89.
7. Ершов В.В. 2018. Изотопный и химический состав вод грязевого вулкана Восточный (о. Сахалин). В кн.: *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы третьей Всерос. науч. конф. с междунар. участием, 20–25 авг. 2018, Чита*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 284–287.
8. Ершов В.В., Бондаренко Д.Д. 2020. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, 3: 23–35. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869780920030029>
9. Ершов В.В., Мельников О.А. 2007. О необычном извержении Главного Пугачевского газоводолитокластитового («грязевого») вулкана на Сахалине зимой 2005 г. *Тихоокеанская геология*, 26(4): 69–74.
10. Ершов В.В., Никитенко О.А. 2017. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.). *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*, 4–1: 110–120. <https://doi.org/10.23683/0321-3005-2017-4-1-110-120>
11. Жарков Р.В. 2008. Дагинское месторождение термоминеральных вод на севере о. Сахалин. В кн.: *Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: Сб. материалов II Сахалинской молодеж. науч. школы, 4–10 июня 2007, Южно-Сахалинск*. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 285–290.
12. Жарков Р.В. 2018. Современные физико-химические особенности термоминеральных вод Дагинского месторождения (о. Сахалин). *Мониторинг. Наука и технологии*, 4(37): 35–40. <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004>
13. Ильев А.Я., Сапрыгин С.М., Сырых И.М. 1970. Извержение Пугачевского грязевого вулкана в 1967 г. *Известия Сахалинского отдела Географического общества СССР*, 1: 92–99.
14. Каменев П.А., Заболотин А.Е., Дегтярев В.А., Жердева О.А. 2019. Разработка геомеханической модели активного разлома южного Сахалина. *Геосистемы переходных зон*, 3(3): 287–295. <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2019.3.3.287-295>
15. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. 2015. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования. *Литология и полезные ископаемые*, 1: 3–29. <https://doi.org/10.1134/S0024490215010034>
16. Лагунова И.А., Гемп С.Д. 1978. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов. *Советская геология*, 8: 108–124.
17. Мельников О.А., Ершов В.В. 2010. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований. *Вестник ДВО РАН*, 6: 87–93.
18. Мельников О.А., Ильев А.Я. 1989. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине. *Тихоокеанская геология*, 3: 42–49.
19. Мельников О.А., Ершов В.В., Ким Чун Ун, Сен Рак Се. 2008. О динамике грифонной деятельности газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов и ее связи с естественной сейсмичностью на примере Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин). *Тихоокеанская геология*, 27(5): 25–41.
20. Никитенко О.А. 2019. Карбонатная система грязевулканических вод на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана. В кн.: *Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVIII Всерос. молодеж. конф., 8–14 апреля 2019, Иркутск*. Иркутск: ИЗК СО РАН, 119–120.
21. Никитенко О.А., Ершов В.В. 2017. Глобальные закономерности формирования изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*, 34(2), 49–60.

22. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. **2017**. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности. *Доклады Академии наук*, 477(5): 586–589. <https://doi.org/10.1134/S1028334X17120170>
23. Никитенко О.А., Ершов В.В., Перстнева Ю.А., Бондаренко Д.Д., Балогланов Э.Э., Аббасов О.Р. **2018**. Вещественный состав продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана: сравнительный анализ. *Геосистемы переходных зон*, 2(3): 346–358. <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.346-358>
24. Сахаров В.А., Ильин В.В., Морозова О.А., Выпрямкин Е.Н., И Кен Хи, Гоголева И.В. **2020**. Дагинское месторождение термальных минеральных вод. Условия формирования, современное состояние, перспективы использования (Сахалинская область). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331(1): 13–26. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/1/2443>
25. Сирый И.М. **1968**. *Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор*. М.: Наука, 248 с.
26. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Зарубина Н.В., Карабцов А.А. **2008**. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин. *Вестник ДВО РАН*, 4: 58–65.
27. Цитенко Н.Д. **1961а**. Грязевые вулканы в Дагинском районе о. Сахалина. *Труды ВНИГРИ*, 181: 171–175.
28. Цитенко Н.Д. **1961б**. Воды Дагинских горячих ключей на о. Сахалине (к вопросу о формировании химического состава хлоркальциевых вод). *Труды ВНИГРИ*, 181: 203–212.
29. Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В., Веселов О.В., Харитонов Н.А., Шакиров Р.Б. **2015**. Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома. *Тихоокеанская геология*, 34(5): 81–95.
30. Чернышевская З.А. **1958**. О грязевых вулканах в южной части Сахалина. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*, 6: 118–130.
31. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. **2012**. Изотопно-геохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*, 2(20): 100–113.
32. Шварцев С.Л. **1996**. *Общая гидрогеология*. М.: Недра, 423 с.
33. Шилов В.Н., Захарова М.А., Ильев А.Я., Подзоров А.В. **1961**. Извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана весной 1959 г. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*, 10: 83–99.
34. Штейн М.А. **1962**. Определение параметров и глубин залегания термальных подземных вод. *Труды СахКНИИ*, 12: 162–165.
35. Giggenbach W.F. **1988**. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
36. Hensen C., Wallmann K., Schmidt M., Ranero C.R., Suess E. **2004**. Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica – A window to the subducting slab. *Geology*, 32(3): 201–204.
37. Kharaka Y.K., Mariner R.H. **1989**. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. New York, Springer, 99–117. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0_6
38. Liu C.C., Jean J.S., Nath B., Lee M.K., Hor L.I., Lin K.H., Maity J.P. **2009**. Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water sediment interaction and groundwater arsenic enrichment. *Applied Geochemistry*, 24(9): 1793–1802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.002>
39. Mazzini A., Etiope G. **2017**. Mud volcanism: An updated review. *Earth-Science Reviews*, 168: 81–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.03.001>
40. Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K., Deshpande R.D., Rao D.K., Patil D.J., Awasthi N., Bhutani R., Bhushan R., Dayal A.M. **2013**. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chemical Geology*, 347: 102–113.
41. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. **2019**. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone. *Chemical Geology*, 525: 58–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.018>

Об авторах

НИКИТЕНКО Ольга Александровна (ORCID 0000-0002-0177-2147), научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер ЦКП, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, nikitenko.olga@list.ru

ЕРШОВ Валерий Валерьевич (ORCID 0000-0003-2289-6103), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер ЦКП, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, valery_ershov@mail.ru

Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island

© 2020 Olga A. Nikitenko*, Valery V. Ershov

Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

*E-mail: nikitenko.olga@list.ru

Abstract. There are four areas of mud volcanism traditionally set off on Sakhalin Island. Each of them is characterized by one or more eruptive mudflow seepage domains of different morphology. This article considers the results of a study of regional features of the chemical and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) composition of groundwater discharging from all known mud volcanoes in the region. A pooled analysis of available literature data showed the studied waters to be heterogeneous in their geochemical parameters. This heterogeneity is most significantly manifested for the total mineralization, which average values vary from 0.1 to 22.5 g/l in the waters of different mud volcanic seepage domains. Mud volcanic waters in the region are also represented by different hydrochemical types, but $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ waters are the most common. The isotopic characteristics testify the waters of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes to be formed as a result of mixing the original sea waters buried under sedimentation with meteoric and dehydration waters. One of the key factors in the metamorphization of these waters is the influx of large amounts of CO_2 into the channels of mud volcanoes, which contributes to more intensive leaching of aluminosilicate water-bearing rocks and leads to an increase in the content of Na^+ and Mg^{2+} in mud volcanic waters. By the pooled geology and geochemical data, we made an assumption that the waters of Daginsky and Lesnovsky mud volcanic manifestations do not refer to mature groundwaters of deep circulation, thus being not generally typical for mud volcanoes. Water-formation temperatures of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes calculated using the Mg–Li hydrochemical geothermometer vary from 51 to 105 °C, which corresponds to depths range from 1.3 to 2.6 km. Water-formation temperatures of the Daginsky thermal and mineral springs calculated using the K–Mg geothermometer average 70 °C, which corresponds to the occurrence of an aquifer feeding this fluid system at a depth of 2.1 km.

Keywords: mud volcanoes, groundwater, chemical composition, stable isotopes, water–rock–gas interaction, Sakhalin Island

For citation: Nikitenko O.A., Ershov V.V. Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island. *Geosistemy perhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2020, vol. 4, no. 3, pp. 321–350. (Russ. & Engl.). <https://doi.org/10.30730/gtr.2020.4.3.321-335.336-350>

Introduction

Mud volcanism is one of the forms of manifestation of the endogenous processes on the Earth's surface, which provide a focused discharge of the underground fluids in the fault zones of the Earth's crust. As a rule, mud volcanoes are formed in the sedimentary basins with great thickness of the sedimentary cover and are usually combined with large oil and gas deposits. A prerequisite for the mud volcanism development is assumed to be the presence of ruptures, along which the vertical transfer of underground fluids occurs [Aliev et al., 2015].

The determination of the sources and mechanisms of mud volcanic substances generation is one of the topical and the most difficult fundamental problems when studying the processes of mud volcanism. This problem solution seems to be possible on the grounds of analysis of the regularities of the chemical and isotopic composition of liquid, solid, and gaseous products of mud volcanic activity. Geochemical studies of mud volcanoes are also associated with solving of a set of practical problems. The confinement of mud volcanoes to deep fractures of the Earth's crust makes it possible to study the relationship

of fluid systems with the regional seismotectonic processes [Kamenev et al., 2019]. In addition, manifestations of mud volcanism serve as one of the search criteria for oil and gas deposits and are also considered a significant source of emission of greenhouse gases into the atmosphere [Ershov, Bondarenko, 2020].

The geography of mud volcanism covers more than 40 countries [Aliev et al., 2015]. The most extensive volcanic activity manifested in Azerbaijan and the adjacent water area of the Southern Caspian. In Russia, mud volcanoes are known on the Kerch and Taman peninsulas, as well as in the Western Kuban and the waters of the Azov and Black seas. Specified regions are often combined into the Kerch-Taman mud volcanic province, which is the second largest area of mud volcanism development in the world. Mud volcanoes in Russia are also known in the Far East, on Sakhalin Island. Our earlier comparative analysis of the substance composition of the products of the mud volcanoes activity in Azerbaijan and Sakhalin Island showed the Sakhalin volcanoes to be some distinct from Azerbaijani ones by the geochemical composition of liquid, solid, and gaseous emissions, in addition to differences in morphological characteristics and intensity of paroxysmal activity [Nikitenko et al., 2018]. Moreover, mud volcanoes on Sakhalin Island differ greatly from each other by morphology, occupied area, paroxysmal and gryphon-salse activity stages.

In general, Sakhalin Island is a unique place for the mud volcanism study: the structural and dynamic position of the island in the active transition zone from the continent to the ocean determines the presence of thick sedimentary strata with oil and gas deposits, numerous ruptures, a high degree of sediments dislocation, and intense contemporary seismotectonic activity. Hydrogeochemical studies of mud volcanic manifestations of Sakhalin Island were carried out mostly in the 60–70s of the last century. In the last decade, such works have been resumed at the Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, and a number of new results have been obtained using modern instrumental methods.

This work aims to summarize and analyze the hydrogeochemical data on mud volcanoes of Sakhalin Island in order to understand the regularities of formation of isotopic and chemical composition of mud volcanic waters in the region. Besides, we believe that the geochemical specificity of mud volcanic manifestations in the region may be conditioned by the pronounced heterogeneity of the geological and tectonic conditions of their development zones. This aspect is also considered in the article.

Hydrogeological and tectonic characteristic of the studied areas

There are four traditionally identified areas of mud volcanism manifestation on Sakhalin Island: the South Sakhalin and Lesnovsky mud volcanoes in the south; the Vostochny volcano and the group of the Pugachev volcanoes (Main Pugachev, Small Northern, Small Southern) in the central part; the Darginsky mud volcanic manifestation in the north. The areas of mud volcanism manifestation on Sakhalin Island are in different geological and tectonic conditions. Herewith, all mud volcanoes are localized in sedimentary basins along large deep faults of the Earth's crust [Geology of the USSR..., 1970].

The South Sakhalin mud volcano is a volcano in the classical sense by its morphology. It is a high hill in the form of a truncated cone with a diameter of more than 400 m at the foot, composed of clay deposits. The area of fresh volcano breccia here is about 5 hectares. There are groups of gryphons and salses at the top of the hill, from which water, gas and mud are actively released. Periodically (with an interval of about 20 years), powerful volcanic eruptions occur, after which the landscape of the area significantly changes. The strongest eruptions of the South Sakhalin mud volcano were recorded in 1959, 1979, and 2001 [Mel'nikov, Ershov, 2010]. The last eruption of sufficiently high power occurred in the spring of 2020.

The Pugachev mud volcanoes have the shape of flat discs and belong to a common swampy ovate-rounded basin of 2×1.5 km. Eruptions of

varying power occur here every few years, after which new round-shaped mud fields are formed. According to the data available in the literature, 15 eruptions have been recorded on the Main Pugachev volcano since 1906: in 1906 (?), 1911, 1929, 1933, 1934, 1935, 1948 (?), 1952, 1961, 1967, 1988, 1996, 2002, 2003 and 2005 [Ershov, Mel'nikov, 2007]. Because the observations of the Pugachev mud volcano activity are irregular, it is likely that some eruptions of minor power might not have been recorded. As is obvious, the Pugachev volcano differs from the South Sakhalin one in more frequent eruptions, the power of which is quite different. The strongest eruptions on the Pugachev volcano were observed in 1934 and 2005, when area about 10 hectares was covered with emissions of fresh mud volcanic breccia. During the periods of other eruptions, the area of ejected mud volcanic breccia has rarely exceeded 1 ha. It should also be noted that the current gryphon-salse activity on the Pugachev volcano is significantly lower than on the South Sakhalin one.

The Vostochny volcano is located about 4 km north-northeast of the Pugachev volcanoes. In contrast to the South Sakhalin and Pugachev volcanoes, this is a rather small mud volcanic manifestation with much less activity. There is no reliable information about the eruptions of this volcano. There are no fields of fresh breccia here; only a few small salses located a few meters from each other are functioning.

Tectonically, the South Sakhalin and Vostochny volcanoes, and the group of Pugachev volcanoes belong to the large Central Sakhalin fault, which is the border of the junction of the West Sakhalin anticlinorium and the Central Sakhalin synclinorium. The Cretaceous rocks, unconformably bedded at the Paleozoic-Mesozoic basement, outcrop in the central part of the West Sakhalin Mountains. Eastward of the West Sakhalin Mountains, the Neogene sediments unconformably overlap the folded Cretaceous sediments [Geology of the USSR... , 1970]. Mud volcanoes are located here in the main field of the Cretaceous outcrops. Within this field, the Cretaceous stratum of the section is subdivided into the Krasnoyarkovskaya, Bykovskaya, Nai-

binskaya, and Aiskaya suites. Bykovskaya suite composed of homogeneous mudstones and clayey siltstones is a parent for the mud volcanoes [Mel'nikov, Il'yev, 1989]. The sediments accumulation of the Bykovskaya suite took place in marine conditions. During the Cenomanian and Turonian centuries, there was a large sea basin within the West Sakhalin structure-facial zone, where a stratum of the sedimentary deposits of the Bykovskaya suite with a thickness of more than 2000 m was formed [Hydrogeology of the USSR... , 1972].

In terms of hydrogeology, these mud volcanoes are located on the border of the West Sakhalin hydrogeological massif and the Susunai hydrogeological basin. Free-flow fissure and fissure-vein waters are predominantly abundant in the West Sakhalin hydrogeological massif. Aquifers belong to the rocks of the Danish-Turonian and Cenomanian age. The water-bearing rocks of the Cenomanian aquifer are sandstones, often tuffites, less often gravelstones, siltstones. The aquifer of Danish and Turonian sediments is composed of sandstones with the beds and lenses of conglomerates, gravelstones and mudstones, the areas with coal seams are also found. By the chemical composition, the waters of the upper aquifers are hydrocarbonate (less often hydrocarbonate-chloride and chloride-hydrocarbonate) with a mixed cationic composition, and fresh with mineralization of less than 0.5 g/l. Fissure-vein waters of deep circulation (revealed by the oil exploration well at a depth of about 2 km) are chloride-sodium-calcium, and their mineralization is 33 g/l [Hydrogeology of the USSR... , 1972].

In the Susunai intermountain basin adjacent to the Central Sakhalin fault in the east, the aquifers which belong to rocks of the Quaternary, Pliocene and Miocene age are developed. The waters of the Upper Quaternary aquifer are phreatic, fresh, with mineralization of less than 0.5 g/l, mostly hydrocarbonate, with a mixed cationic composition. The distribution area of associated groundwater corresponds to aquifers of the Pliocene, Upper and Middle Miocene, as well as the Lower Miocene age. The Pliocene aquifer is characterized with sodium bicarbonate

waters (locally bicarbonate-chloride waters) of mixed cations composition, with mineralization of 0.2–0.3 g/l. In the underlying horizons, belonging to more ancient aquifer systems, sodium chloride waters with increased mineralization of up to 22 g/l are developed [Hydrogeology of the USSR... , 1972].

The Lesnovsky volcano is located near the Lesnoye village, at a distance of 3 km from the coast of the Sea of Okhotsk in the channel of the right-bank tributary of the Ocheputa River. This small mud volcanic manifestation is represented with several shallow (20–30 cm) slides with the diameter of about 5 m [Mel'nikov, Il'yev, 1989]. This volcano eruption was recorded only once – more than 30 years ago. Currently, there is no gryphon-salse activity at this volcano. Lesnovsky mud volcano is located in the northern part of the Muravyovskaya lowland, which is lied between the Susunay and Tonino-Aniva ridges. Paleozoic and Mesozoic sediments with sharply unconformable Neogene ones, which form separate, small-area, isolated fields, are abundant in this region [Geology of the USSR ... , 1970]. Based on the geological data [Mel'nikov et al., 2008], the maximum thickness of the Neogene sediments in the area of the Lesnovsky mud volcano does not exceed 800 m. The outcropping areas of the Upper Cretaceous rocks, which outcrop from under the cover of the Neogene sediments, which are represented by Naybinskaya, Bykovskaya, and Krasnoyarkovskaya suites, are also identified in this territory. In the work [Mel'nikov, Il'yev, 1989], the same Bykovskaya suite is assumed to be a parent for the Lesnovsky mud volcano. Thin deposits of this suite are found in the outcrops of the Podorozhnaya River in the distant of 10 km southward of the place where the mud volcano was discharged. Hydrocarbonate-chloride sodium-magnesium/calcium waters with mineralization of about 0.1–0.2 g/l are developed in the Middle-Lower Miocene sediments [Hydrogeology of the USSR... , 1972].

Daginsky mud volcanic manifestation is very different from the other mud volcanoes on Sakhalin Island. It is a group of small gryphons and salses, the diameter of which is usually several tens of centimeters at a base. These gryphons and

salses are located on the coast of the Nyisky Bay of the Sea of Okhotsk and are periodically flooded with the tide. Nearby, within a few hundred meters south-westward, there is the Daginsky thermal mineral field, which is represented on the Earth's surface with several dozens of high-output hot springs. There is no information about any paroxysmal activity in this mud volcanic area.

The Daginsky mud volcanic area is located in the eastern part of the North Sakhalin lowland and tectonically controlled by the submeridional Hokkaido – Sakhalin fault zone. Its lower structural stage is probably composed of the Paleogene and Late Cretaceous rocks, and the upper one is composed of Neogene sediments, the thickness of which reaches 6–8 km in troughs [Geology of the USSR... , 1970]. The Neogene sediments sharply unconformably overlies the deposits of the lower structural stage and are subdivided into the Machigar, Daekhurin, Uynin, Daginsky, Okobykay and Nutov suites. All the suites, except for the middle part of the Daginsky one, are represented with marine terrigenous sandy-silt sediments, while the middle part of the Daginsky suite consists of freshwater continental coal-bearing deposits. The mud volcanic area belongs to the zone of tectonic dislocation of the northeastern strike, developed in the horizons of the Nutov suite of the Pliocene age, consisting of fine-grained clayey loose sandstones. In terms of hydrogeology, the Daginsky mud volcanic manifestation corresponds to the eastern part of the North Sakhalin artesian basin, which is built of loose and weakly lithified sediments of the Quaternary, Pliocene, and Miocene ages with a total thickness of up to 2–8 km [Hydrogeology of the USSR... , 1972]. A distinctive hydrochemical zonation is observed within the basin. Fresh and brackish (up to 3 g/l) sodium bicarbonate waters are widely developed in the main area of the basin. In the eastern edge of the basin, sodium chloride waters with mineralization of 12–28 g/l prevail in the section; in some cases, less mineralized waters of chloride-hydrocarbonate-sodium composition are found, while the zone of fresh and brackish waters has a small thickness here [Hydrogeology of the USSR... , 1972].

Research materials and methods

The work summarizes and analyzes the results of the authors' own research in 2015–2017 on the isotopic and chemical composition of the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island, as well as the previously published data. Thirteen samples for the South Sakhalin mud volcano [Ershov, Nikitenko, 2017; Lagunova, Gemp, 1978; Chernyshevskaya, 1958; Chelnokov et al., 2015; Shilov et al., 1961], six samples for Pugachev volcano [Siryk, 1968; Il'yev et al., 1970; Lagunova, Gemp, 1978], one sample for the Vostochny [Siryk, 1968] and Lesnovsky [Mel'nikov, Il'yev, 1989] volcanoes, and one for the Darginsky mud volcanic manifestation [Tsitenko, 1961a] were studied in the literature sources. A fairly small literature data concerning the geochemistry of mud volcanic waters of Sakhalin Island refer mainly to the 60–70s of the 20th century. They mostly reflect the macro-component composition of the waters, while the microelement and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) composition for the waters of some volcanoes has not been determined at all. Chemical-analytical determinations of this period are characterized with a wide enough values scatter both for the total mineralization and for many components. Therefore, the question about the representativeness of these samples arises. For example, a very high coefficient of variation for the total mineralization of 96 % is noted for the waters of the Pugachev mud volcanoes. Our research and world experience in hydrogeochemical studies of mud volcanoes does not support such a low mineralization of mud volcanic waters. In this regard, the data of the work [Siryk, 1968] on the water samples from the Pugachev volcano with mineralization of less than 1 g/l were not taken into account in our analysis. In addition, appreciable errors were found in the quantitative chemical analysis (or misprints in the publication) for some samples, since if all the main anions and cations are present in the analysis results, these samples do not comply with the fundamental electroneutrality principle. The largest discrepancy between the sum of equivalents of anions and cations (18.5 %) was determined for one sample of the Pugachev mud volcano [Lagu-

nova, Gemp, 1978]. However, despite the high electroneutrality discrepancy, the concentrations of the main anions and cations in this sample largely correspond to the typical composition of waters of the Pugachev volcano. Therefore, we did not exclude this sample from the general data set, but did not take it into account when analyzing and plotting graphical dependencies between the various hydrogeochemical parameters of the studied waters, as it introduces significant distortions in the trend line formation.

It is evident, that the available information on the geochemistry of mud volcanic waters of Sakhalin Island needs clarification and additional studies. In the recent decade, the authors have carried out a large number of hydrogeochemical studies of mud volcanoes. Most of them were carried out on the South Sakhalin volcano – 46 samples (field season 2015), on the group of Pugachev volcanoes – 5 samples (September 2016 and August 2017) and on the Vostochny volcano – 3 samples (August 2017).

The chemical composition analysis of the studied waters was accomplished in the Center for Collective Use of the IMGG FEB RAS. The concentrations of anions (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) and cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) were determined by the method of ion chromatography and the concentration of HCO_3^- – by the titration method. The determination of the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, δD) of mud volcanic waters was accomplished in the «Geomodel» Resource Center of St. Petersburg State University by infrared laser spectrometry.

Results and discussion

Hydrochemical studies have shown the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island to be very heterogeneous in chemical composition (Fig. 1). This heterogeneity manifests primarily in great enough differences in total mineralization. According to the results of our sampling, the highest mineralization is typical for the waters of the South Sakhalin mud volcano, at an average of 22.5 g/l. An average mineralization index for the Vostochny volcano is 11.1 g/l, for the waters of the Pugachev mud volcanoes it is 11.2 g/l. Based on the literature

data, the mineralization of the waters of the Vostochny and South Sakhalin mud volcanoes complies with the indexes of previous years. In contrast, according to the research data of the 1960s – 1970s, the average mineralization of the waters of the Pugachev mud volcanoes is 6.2 g/l, which is almost two times less than our values (Fig. 1). Such a low mineralization index is probably conditioned by the dilution of mud volcanic waters with fresh atmospheric precipitation, since the total content of dissolved salts in the samples of the Pugachev mud volcanoes varies considerably from 2.6 to 12.5 g/l, at that period [Siryk, 1968; Il'ev et al., 1970; Lagunova, Gemp, 1978]. According to the literature data, the waters of the Darginsky (3.3 g/l) and Lesnovsky (0.1 g/l) mud volcanoes are characterized with the lowest mineralization [Tsitenko, 1961a; Mel'nikov, Il'yev, 1989].

The acid-alkali properties of the waters of the Sakhalin mud volcanoes vary within relatively small limits: the pH values are in the range from 7.0 to 9.2 for the waters of the South Sakhalin volcano, from 7.9 to 8.7 for the Pugachev volcano, and from 7.8 to 8.2 for the Vostochny one. In the ratio of the main ions, the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island belong to the different hydrochemical types (according to the classification of S.A. Shchukarev). The waters of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes are hydrocarbonate-chloride-sodium, the waters of the Darginsky mud volcano have a pronounced chloride-sodium composition, the waters of the Lesnovsky volcano are hydrocarbonate-chloride-sulfate sodium-magnesium.

The observed heterogeneity of the chemical composition of the mud volcanic waters of Sakhalin Island is probably determined by the original composition of the parent mud volcanic substance. First of all, this may be conditioned by the mud volcanoes association with different aquifers, which differ in the substance composition of the water-bearing rocks, hydrochemical specificity, as well as the rate of water exchange. The chemical composition of the waters of the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes testifies to their discharge from

rather large depths. The waters of the Lesnovsky mud volcano are actually ultra-fresh and correspond to the waters of the weathering zone by their hydrochemical characteristics. We believe the formation of the Lesnovsky volcano waters to occur with the active participation of the waters of the zone of free water exchange. Generally speaking, the chemical composition of the waters discharged in this area calls into question, whether the considered natural object belongs to mud volcanoes. However, the solution to this issue requires additional studies.

As for the chemical composition of the waters of the Darginsky mud volcanic manifestation, the belonging of this manifestation to the coastal part of the Nyisky Bay determines the significant influence of sea waters on the hydrogeological regime of the volcano. In the works [Tsitenko, 1961a, 1961b], it is indicated that changes in mineralization and chemical composition of waters within the Darginsky area are conditioned by different mixing degrees of low-salt waters of depth horizons, characterized by a high content of hydrocarbonate ion, with sea waters. Here-with, it is assumed that “small mud volcanoes and hot springs have the same genetic origin” [Tsitenko, 1961a, p. 174]. Indeed, mud volcanic and thermal mineral waters in the Darginsky area are similar in their chemical composition [Zharkov, 2018; Tsitenko, 1961a, 1961b] (Fig. 1). They both belong to the sodium chloride type by the ratio of the main components. Note the thermal waters to be very heterogeneous in their mineralization here, from 1.4 to 23.7 g/l [Zharkov, 2018; Tsitenko, 1961a]. Geographically, the Darginsky hydrothermal field is subdivided into three areas for the mineral waters discharge – North, Central, and South [Zharkov, 2018; Sakharov et al., 2020]. According to [Zharkov, 2018], mud gryphons are located in the Northern section, where mineralization of thermal waters is from 2.0 to 8.5 g/l, which generally complies with the usual mineralization of waters from mud gryphons. Therefore, we are also tended to believe that the waters from gryphons and thermal springs in the Darginsky area have a common genesis. Note that the chemical composition of the Darginsky thermal waters has been studied

to a greater extent. In the absence of information on any hydrochemical indexes for the waters from the Daginsky mud gryphons, we will use the data obtained for the thermal springs with appropriate reservations.

The heterogeneity of the chemical composition of the mud volcanic waters of Sakhalin Island may be also conditioned by the different gas geochemical specialization of various regions of the island. According to [Shakirov et al., 2012], there are two main gas geochemical zones on Sakhalin Island: methane and carbon

dioxide-methane, which differ in tectonic structure and hydrocarbons sources. In the northeastern and eastern parts of the island, gas shows are mainly represented by methane, carbon dioxide concentration in them is very low. Therefore, for the Daginsky mud volcanic area, CH_4 is the main component of freely evolved gases. In the western and southwestern parts of the island, the carbon dioxide fraction in gas shows increases so much that it may be the predominant component. The highest CO_2 concentrations are observed on the South Sakhalin volcano – up to 95

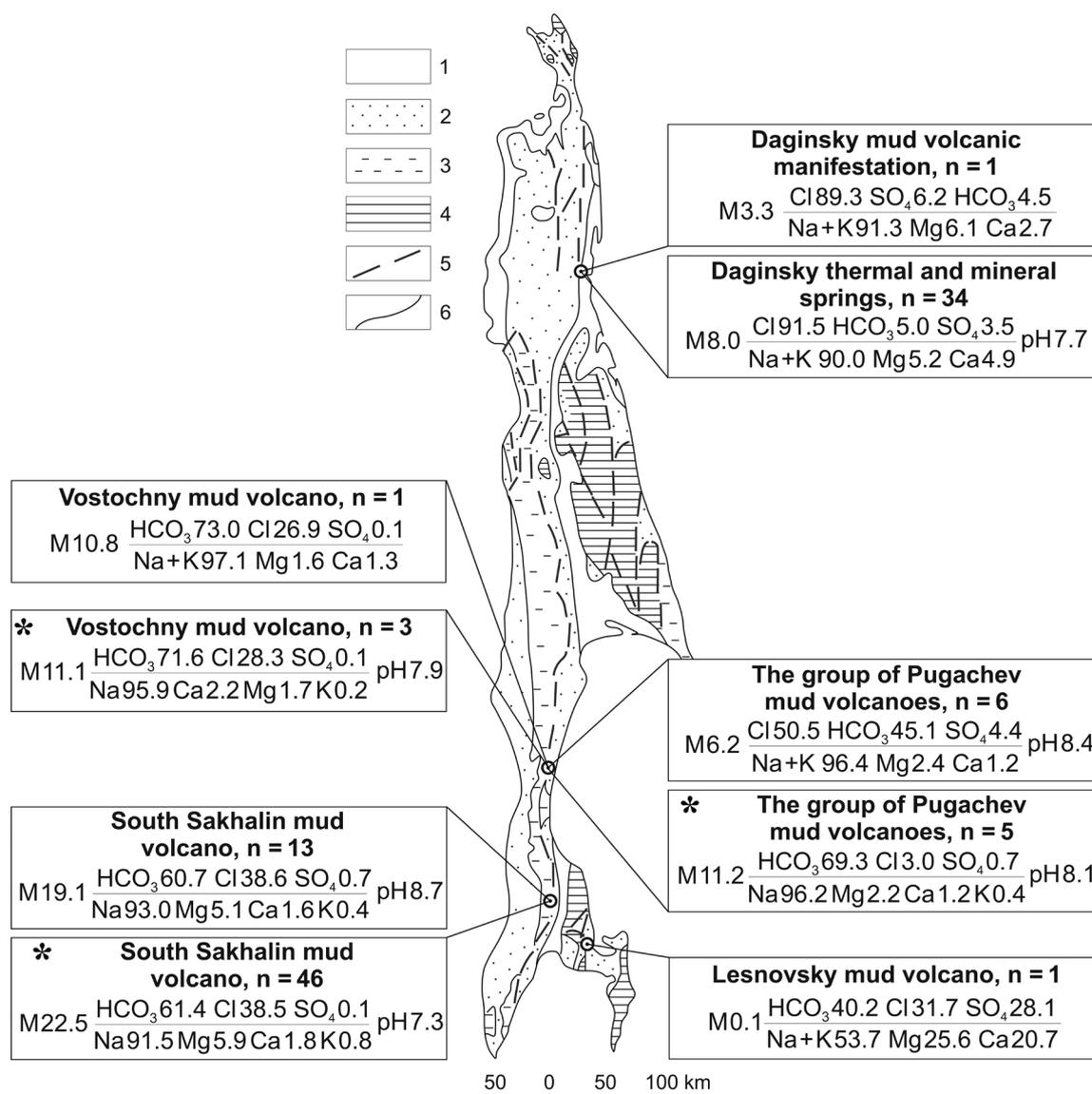


Figure 1. Spatial differences in the chemical composition of waters of mud volcanism manifestations of Sakhalin Island, indicating the geological settings: 1 – Quaternary system, 2 – Paleogene-Neogene system, 3 – Cretaceous system, 4 – Paleozoic-Mesozoic system; 5 – main discontinuous dislocations; 6 – stratigraphic boundaries. The average values are shown for indexes of chemical composition; n – number of samples; the asterisk denotes the data resulting from our own research.

vol. %. The CO₂ concentration reaches 40 vol. % on the Pugachev and Vostochny volcanoes. Thus, we observe a tendency for increasing of the CO₂ concentration in the composition of free gases of mud volcanoes in a southern direction on Sakhalin Island. The changes in the hydrochemical type of mud volcanic waters from chloride-sodium to hydrocarbonate-chloride-sodium is noted in the same direction.

The gas saturation of groundwater determines the direction of the interaction processes in the “water-rock-gas” system, which brings to significant lithological and hydrogeochemical changes in the components of this system. The enrichment of groundwater with CO₂ is known to be the main factor, which determines the intensity of hydrolysis of water-bearing rocks. This process is accompanied not only by the formation of a secondary mineral phase, but also by the influx of mobile cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) from the initial minerals into the solution, as well as by the formation of HCO₃⁻ [Shvartsev, 1996].

Strong correlation between the concentrations of Na⁺ and Cl⁻ is typical for the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island (Fig. 2). In addition, the figurative points in Figure 2 form two different linear trends, the slope of which is very distinct. On this basis, the coefficient of correlation between the Na⁺ and Cl⁻ concentrations was calculated for each group of figurative points. Thus, for the waters of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes, the Pearson correlation coefficient between Na⁺ and Cl⁻ is 0.95. In turn, for the thermal and mud volcanic waters of the Darginsky area, the Pearson correlation coefficient between Na⁺ and Cl⁻ is practically equal to one. It should be noted that the point corresponding to the Lesnovsky mud volcano occupies an intermediate position between the two trends; therefore, this sample has been excluded when calculating the correlation dependences. One sample from the Pugachev mud volcano has been also excluded from the calculations due to non-observance of the electroneutrality principle.

The linear correlation between Na⁺ and Cl⁻ can be considered one of the signs that the main source of the aqueous phase of mud volcanic flu-

ids is sedimentary-buried sea waters, which subsequently were being diluted with fresh waters. Note that a positive correlation between Na⁺ and Cl⁻ is also observed for the waters of terrestrial mud volcanoes in other regions of the world [Liu et al., 2009; Ray et al., 2013; etc.]. However, the figurative points on the Na⁺-Cl⁻ diagram corresponding to the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes are located above the line of dilution with sea water, i.e. these waters are significantly enriched in Na⁺. Consequently, the Na/Cl ratio for the waters of most of the mud volcanoes of Sakhalin Island significantly exceeds this index for seawater (which is equal to 0.55). The Na/Cl ratio averages 1.5 for the waters of the South Sakhalin volcano, 1.7 – for the Pugachev volcano, and 2.2 – for the Vostochny one. Only in the waters of the Darginsky mud volcanic area, the Na/Cl ratio is quite close to sea water – about 0.7. For the Lesnovsky volcano, this ratio is equal to 1.1, but the waters of this volcano are low-mineralized ultrafresh, which primary source of recharge is probably the waters of atmospheric infiltration genesis. The formation of the chemical composition of these waters occurs as a result of weathering processes – the destruction of rocks when the atmospheric precipitation infil-

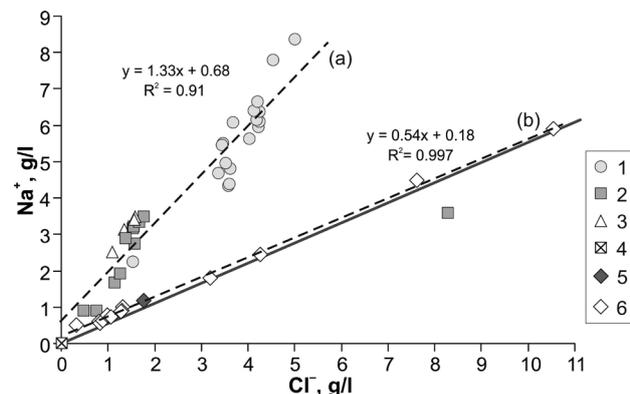


Figure 2. The ratio of Cl⁻ and Na⁺ concentrations in waters from the Sakhalin mud volcanoes (1 – South Sakhalin, 2 – Pugachev, 3 – Vostochny, 4 – Lesnovsky, 5 – Darginsky) and the Darginsky thermal springs (6). The solid line shows the hypothetical trend of seawater dilution. The dashed lines show linear regressions constructed using the least squares method (a – for the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny volcanoes, b – for the thermal and mud volcanic waters of the Darginsky area). One sample from the Pugachev mud volcano was excluded from the computations when constructing the trend (see explanations in the text).

trating. A number of mobile cations, including Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , income the aqueous solution during the decomposition of silicates and aluminosilicates [Driver, 1985]. The ability of waters to leach the water-bearing rocks increases due to the presence of dissolved carbon dioxide (of atmospheric and/or microbial origin) in them. A portion of the dissolved CO_2 transforms into HCO_3^- when water interacts with rocks.

The relationship between the concentrations of Na^+ and Cl^- in mud volcanic waters evidences that these elements input into the mud volcanoes from the single source, as we believe, from the seawater in this case. This relation is well remained within a wide enough range of concentrations during the processes of evaporative concentration of mud volcanic waters or their dilution with meteoric waters. In these cases, the concentrations of all components of the chemical composition of waters will positively correlate not only with the content of Cl^- ions (and, thus, depend on the total mineralization) but also with each other. However, more detailed studies allow us to understand that the correlation between the concentrations of Na^+ and Cl^- for the waters of mud volcanoes may have different degree or be completely absent. So, in the course of hydrogeochemical monitoring, which we carried out on the South Sakhalin mud volcano in 2015, it was found that for mud volcanic waters, that were not diluted by atmospheric precipitation, the correlation coefficient between the contents of Na^+ and Cl^- is close to zero [Nikitenko et al., 2017]. Whereas when mud volcanic waters are diluted with meteoric waters, a positive relationship is observed between Na^+ and Cl^- . A distinctive feature of these observations was collection of a large number of samples over the several months. Moreover, the concentrations of the major anions and cations in these samples varied in a small range, since the samples were collected at the same object. The monitoring results allow to suppose, that Na^+ additionally input into the mud volcanic waters from some other source. Consequently, the processes of dilution or concentration can make it difficult to identify other processes involved in the formation of the chemical composition of mud volcanic waters.

The Na/Cl ratio in the waters of mud volcanoes has clear positive correlation with $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, the Pearson's correlation coefficient is equal to 0.96 (Fig. 3). This dependence shows the Na/Cl ratio to be close enough to the value of this index for seawater in the case of waters with the lowest HCO_3^- content. This is consistent with the hypothesis that it is the waters of marine genesis, which are the initial source for mud volcanic waters. The joint increase in the concentrations of Na^+ and HCO_3^- in mud volcanic waters is a result of the metamorphization processes of the initial sedimentary seawaters. We believe that the increase in the concentration of HCO_3^- occurs due to the supply of inorganic carbon (first of all, the dissolution of CO_2). The saturation of mud volcanic waters with carbon dioxide increases their aggressiveness towards the water-bearing sodium-containing aluminosilicate rocks (for example, to albite – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), as a result of which there is an intensive leaching of Na^+ from the water-bearing rocks and its joint accumulation with HCO_3^- in the aqueous solution.

Presumably, the concentration of Mg^{2+} in the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island also reflects the varying degrees of metamorphization of mud volcanic waters in the region. The waters of the South Sakhalin mud volcano are enriched in Mg^{2+} in comparison with the other volcanoes: their average Mg/Cl ratio is equal

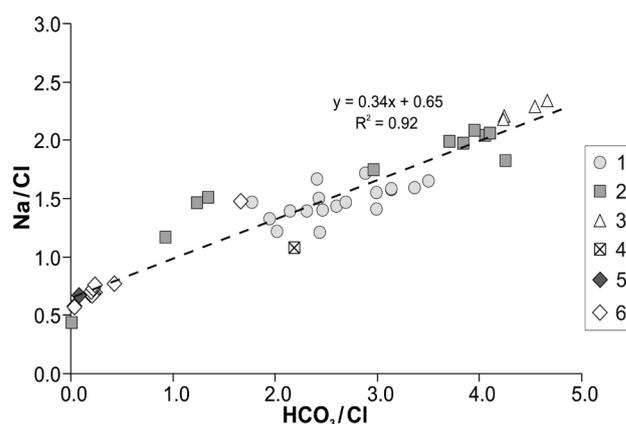


Figure 3. The correlation between Na/Cl and $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratios in waters of the Sakhalin mud volcanoes (1 – South Sakhalin, 2 – Pugachev, 3 – Vostochny, 4 – Lesnovsky, 5 – Darginsky) and Darginsky thermal springs (6). The dashed line shows the linear regression constructed using the least squares method. One sample from the Pugachevsky mud volcano was excluded from the trend calculations (see explanations in the text).

to 0.05. The Mg^{2+} concentrations in the waters of the Pugachev, Vostochny, and Darginsky mud volcanoes are comparable: the average Mg/Cl for them is about 0.02. As we believe, the observed Mg^{2+} depletion of mud volcanic waters in comparison with seawater (for which the Mg/Cl ratio is 0.07) is conditioned by the processes of transformation of mud volcanic waters resulting from interaction in the “water – rock – gas” system, in particular, the processes of carbonate minerals sedimentation and ion exchange with clays.

The concentration of Ca^{2+} in mud volcanic waters is mainly regulated by carbonate equilibrium. Thermodynamic calculations show the waters of the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes to be strongly supersaturated with respect to $CaCO_3$. The saturation index (SI) averages 1.5; 1.4–1.6; 1.5–1.7 respectively. We have also experimentally founded the precipitation of calcium carbonate in these waters [Nikitenko, 2019]. As a consequence, the process of $CaCO_3$ precipitation promotes the Ca^{2+} removal from an aqueous solution with a newly formed mineral phase. Quickly changing parameters of the carbonate system: pH and concentrations of HCO_3^- and CO_3^{2-} , determine the intensity of the process of calcium carbonate precipitation in mud volcanic waters. In this regard, the content of Ca^{2+} in the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island can quite strongly vary within the limits of even one volcano and does not form a clear differentiation of mud volcanic waters in the region according to this index.

The concentrations of such microcomponents as lithium and boron vary in the waters of different mud volcanoes in the region (Fig. 4). The volcanoes are well differentiated on the Cl–B–Li diagram. At that, the fields of the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny volcanoes are located close enough to each other and are characterized with an increased content of lithium and boron in respect of sea water. Whereas the field of the Darginsky thermal mineral springs is isolated from them and located closer to the point of sea water. According to our tests results, the concentration of lithium in the waters of Sakhalin volcanoes is from 0.2 to 7.3 mg/l and boron is from 210 to

360 mg/l. The highest lithium content is observed in the waters of the South Sakhalin volcano and boron – in the waters of the Vostochny one. High boron concentrations are specific for the waters of not only Sakhalin, but also for the most mud volcanoes in the world [Mazzini, Etiope, 2017]. For example, the boron concentration can reach up to 1636 mg/l in the waters of the Kerch Peninsula volcanoes [Sokol et al., 2019]. It is believed that the enrichment of mud volcanic waters in boron occurs as a result of its desorption from clay minerals during the smectite transformation into illite [Lavrushin et al., 2015; Hensen et al., 2004; Sokol et al., 2019]. Apparently, the observed variations in the boron content in the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island reflect the varying degrees of post-sedimentary transformations occurring in the “water–rock–gas” system.

The hydrochemical geothermometers are semiempirical dependences, which associate the concentration of some components of the chemical composition and the temperature of groundwater. They were used to estimate the thermodynamic conditions for the formation of waters of mud volcanoes of Sakhalin Island. Several geothermometers: Mg–Li, Na–Li, K–Na, and K–Mg – were used to obtain more reliable temperature estimates [Giggenbach, 1988; Kharaka, Mariner, 1989]. It should be not-

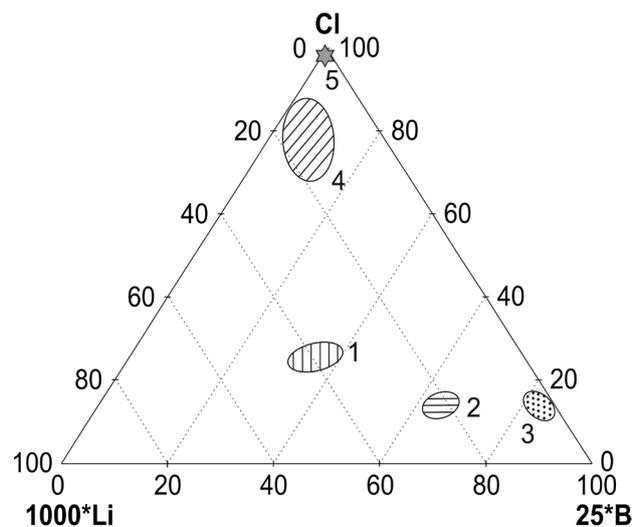


Figure 4. The ratio of Cl, Li and B concentrations (in mg/l) in waters of the Sakhalin mud volcanoes (1 – South Sakhalin, 2 – Pugachev, 3 – Vostochny), and Darginsky thermal springs (4). For comparison, concentrations of the respective components in seawater are shown (5).

ed that the values of the abyssal formation temperatures of mud volcano waters, obtained from the calculation by hydrochemical geothermometers, should be considered approximate, since their appliance does not always give unambiguous results. The performed calculations show that the forming temperatures of waters of mud volcanoes on Sakhalin Island are somewhat different (see the Table).

According to different geothermometers, reservoir temperatures for the Vostochny volcano are from 51 to 55 °C. The similar estimates for the South Sakhalin and Pugachev volcanoes are noticeably higher: within the ranges of 81–151 and 69–136 °C, respectively. The Mg–Li geothermometer, which was specially developed for the waters of sedimentary basins of the wide mineralization range, is considered the most suitable for calculating the formation temperatures of mud volcanoes [Lavrushin, 2015]. The estimates of the depth of occurrence of mud volcanic chambers were made based on the values of temperatures obtained by the Mg–Li geothermometer and the magnitude of the geothermal gradient in the studied area [Veselov et al., 1997]. Thus, the average depth of bedding of the reservoirs, from which water supply proceeds, is about 2.6 km for the South Sakhalin volcano, 2.5 km for the Pugachev volcano and 1.3 km for the Vostochny one.

According to different geothermometers, the reservoir temperatures for the waters of the Daginsky thermal mineral springs are de-

termined in the range from 65 to 100 °C (see the Table). K–Mg and Na–K geothermometers are considered the most suitable for the waters of hydrothermal systems [Giggenbach, 1988]. The abyssal formation temperatures of waters of the Daginsky thermal mineral springs, calculated using the K–Mg geothermometer, average 70 °C, and 100 °C – according to the Na–K geothermometer. When interpreting the difference in values, it should be borne in mind that the Na–K geothermometer is usually used to estimate the reservoir temperatures in excess of 150 °C [Kharaka, Mariner, 1989]. In addition, the temperatures calculated using the K–Mg geothermometer should be considered more reliable, because the equilibrium state of the K and Mg concentrations in thermal waters is reached much faster than the Na and K concentrations, resulting from which the K–Mg geothermometer responds more quickly to changes in the reservoir temperatures [Giggenbach, 1988]. In accordance with the temperatures obtained using the K–Mg geothermometer and the magnitude of the geothermal gradient in the studied area [Stein, 1962], the formation of thermal mineral waters of the Daginsky deposit occurs at a depth of 2.1 km.

Until recently, isotopic composition of the waters of mud volcanoes of Sakhalin Island has been studied very little. We have obtained isotopic determinations of $\delta^{18}\text{O}$ and δD for the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes [Ershov, 2017, 2018]. Isotopic determinations are absent for the waters of the Lesnovsky and Daginsky mud volcanic manifestations. Assuming the common genesis of mud volcanic and thermal mineral waters in the Daginsky area and, as a consequence, the similar isotopic indexes for these waters, in this work we use the isotopic characteristics of the Daginsky thermal mineral springs from the work by R.V. Zharkov [2008].

The isotopic composition of the waters of the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes differs significantly from the composition of meteoric and sea waters (Fig. 5). The variation range of $\delta^{18}\text{O}$ values is mostly from +1.0 to +7.2 ‰ SMOW, and δD values fluctuate in the range from –36.0 to –15.0 ‰ SMOW. It can be seen that the waters of these volcanoes differ

Table. Estimates of the formation temperatures of waters of the Sakhalin mud volcanoes and Daginsky thermal springs using hydrochemical geothermometers

Geothermometer	Temperature, °C			
	1	2	3	4
Mg–Li	105	102	51	65
Na–K	113	82	55	100
K–Mg	81	69	55	70
Na–Li	151	136	53	91

Notes. 1, 2 and 3 – the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes respectively; 4 – Daginsky thermal springs. Average values of calculated temperatures are presented for each geothermometer.

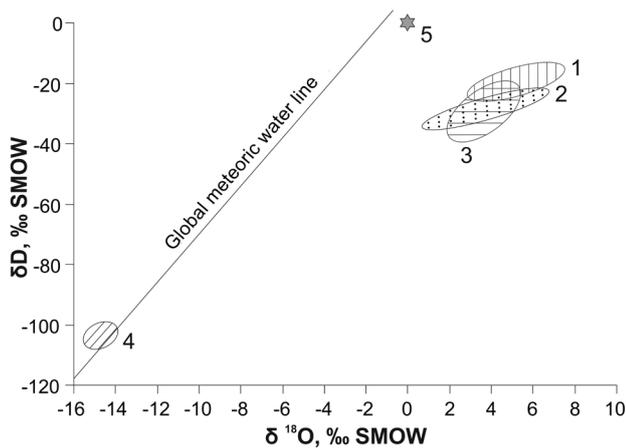


Figure 5. Isotopic composition of waters of the Sakhalin mud volcanoes (1 – South Sakhalin, 2 – Pugachev, 3 – Vostochnyy), Daginsky thermal springs (4) and standard seawater (SMOW – Standard Mean Ocean Water) (5).

slightly in the isotopic composition and form an almost unified field in the $\delta^{18}\text{O}$ – δD diagram. Note the typical values of isotopic indexes of waters of most mud volcanoes in the world to be in the intervals $(-1 \dots +7) \text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$, and $(-30 \dots -10) \text{‰}$ for δD [Nikitenko, Ershov, 2017].

The contents of $\delta^{18}\text{O}$ and δD testify to the fact that the waters of the listed mud volcanoes of Sakhalin Island are mainly formed as a result of mixing of the initial sedimentary buried sea waters with meteoric and dehydration waters. Recall that isotopically heavy dehydration waters are released during the clay minerals transformation at high temperatures and pressures.

The Daginsky thermal mineral springs differ significantly in their isotopic characteristics from the mud volcanoes of Sakhalin Island listed above. The contents of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in the thermal waters of the Daginsky deposit are in the ranges of $(-15.3 \dots -14.1)$ and $(-106.8 \dots -101.7) \text{‰}$ SMOW, respectively, which indicates the meteoric genesis of these waters. In addition, the isotopic composition of the outflowing thermal mineral waters is practically identical to the isotopic composition of groundwater in this area [Zharkov, 2008].

Significant hydrogeochemical differences between the Daginsky mud volcanic manifestation and the South Sakhalin and Pugachev mud volcanoes allow to suppose that this mud-water manifestation cannot be attributed to mud volcanoes. Earlier, the authors of [Sorochinskaya

et al., 2008] have already proposed to consider the Daginsky water-mud manifestation a local hydrothermal system on the grounds that it differs from the South Sakhalin and Pugachev mud volcanoes in the isotopic and chemical composition of free gases, and elemental and mineralogical composition of the released mud mass. What is more, the source of solid emissions is probably young Neogene clays. Besides, there are no explosive eruptions typical for mud volcanoes and the fields of mound breccia formed after them.

Conclusion

According to the research results, it was found that the mud volcanic waters on Sakhalin Island are very heterogeneous in chemical composition. This heterogeneity is primarily manifested in the groundwater mineralization. The average index for different mud volcanic manifestations varies from 0.1 to 22.5 g/l. The highest mineralization is typical for the waters of the South Sakhalin volcano and the lowest – for the waters of the Daginsky and Lesnovsky mud volcanic manifestations. The waters of Sakhalin mud volcanoes also belong to different hydrochemical types. The South Sakhalin, Pugachev and Vostochnyy volcanoes carry hydrocarbonate-chloride-sodium waters to the surface, while the waters of a chloride-sodium composition are discharged within the Daginsky mud volcanic area, and the waters of Lesnovsky volcano are characterized by a hydrocarbonate-chloride-sulfate sodium-magnesium composition. Differences are also observed in the content of such microelements as lithium and boron in mud volcanic waters. The waters of the South Sakhalin, Pugachev and Vostochnyy mud volcanoes are abundant in these microelements. The specified hydrogeochemical heterogeneity of mud volcanic waters on Sakhalin Island is probably determined both by the initial composition of the parent mud volcanic substance and the geological and tectonic conditions of the mud volcanic regions.

By the means of the Mg–Li, Na–K, K–Mg and Na–Li hydrochemical geothermometers, estimates of the formation temperatures of mud volcanic waters of Sakhalin Island were made. According to the Mg–Li geothermometer,

the South Sakhalin, Pugachev and Vostochny mud volcanoes are characterized by reservoir temperatures from 51 to 105 °C, and at an average of 70 °C for the Darginsky thermal mineral springs according to the K–Mg geothermometer. Based on regional geothermal gradients, the depth of the aquifers feeding these fluid systems is the first few kilometers.

A pooled analysis of the isotopic and chemical composition of the waters of the South Sakhalin, Pugachev, and Vostochny mud volcanoes indicates that the source of water supply for these volcanoes is deep waters of marine genesis with varying degrees of post-sedimentary changes. One of the leading factors in the metamorphization of the initial sedimentary-buried sea waters is the influx of water-soluble forms of inorganic carbon (primarily CO₂) into mud volcanoes. The saturation of mud volcanic waters with CO₂ intensifies their aggressiveness to water-containing aluminosilicate rocks, which leads to an increase of some chemical elements content in mud volcanic waters (in particular, Na⁺ and Mg²⁺).

Hydrogeochemical data testify to the fact that the waters of the Darginsky and Lesnovsky mud volcanic manifestations cannot be attributed to the mature waters of deep circulation, which interact with the host rocks for a long time at high enough temperatures and pressures. The waters of these fluid systems do not correspond to the waters of the vast majority of mud volcanoes in the world by their parameters: isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD), mineralization, the content of specific microelements. At the same time, such a correspondence is observed for the waters of the Sakhalin, Pugachev, and Vostochny volcanoes. Probably, the sources of water supply of the Darginsky and Lesnovsky mud volcanic

manifestation are located in the upper structural levels of the free water exchange zone.

These mud volcanic manifestations are also very peculiar in their morphology. In particular, the South Sakhalin and Pugachev volcanoes form specific mud volcanic landscapes characterized, for example, with the presence of fields of mound breccia or vegetative zoning in the direction from the eruptive center towards the periphery of the volcano. Lesnovsky volcano is not expressed in any way in the relief or landscape conditions.

Taking the ultrafresh composition of the waters of the Lesnovsky volcano into account, we believe them to be the infiltration waters, i.e., have a meteoric genesis. Therefore, we tend to think that this fluid system should not be considered a mud volcanic manifestation. The paroxysmal activity of this fluid system, recorded in 1986, is probably a local release of reservoir pressure in the upper aquifer (for example, by hydraulic fracturing). However, it must be borne in mind that by now the data on the chemical composition of the waters discharged here have been obtained for only one sample. In view of this, additional research is required for more unambiguous and reliable conclusions on this issue. Most likely, the Darginsky mud gryphons cannot be also classified as mud volcanic manifestations. The results of the pooled analysis of geological and hydrogeochemical data show significant differences between this water-mud manifestation and the South Sakhalin and Pugachev mud volcanoes. Thus, before the appearance of any new geological and geochemical data, it would be more correct to say that there are only two areas of mud volcanism manifestation on Sakhalin Island: the South Sakhalin volcano – in the south, and the Vostochny volcano and the Pugachev group of volcanoes – in the central part.

References

1. Aliev Ad.A., Guliev I.S., Dadashev F.G., Rakhmanov R.R. **2015**. *Atlas gryazevykh vulkanov mira [Atlas of the world mud volcanoes]*. Baku: Nafta-Press, 322 p. (In Russ.).
2. Chelnokov G.A., Zharkov R.V., Bragin I.V., Veselov O.V., Kharitonova N.A., Shakirov R.B. **2015**. Geochemical characteristics of subterranean fluids of the Southern Central Sakhalin Fault. *Tikhookeanskaya geologiya = Pacific Geology*, 34(5): 81–95. (In Russ., abstract in Eng.).
3. Chernyshevskaya Z.A. **1958**. [On mud volcanoes of the southern part of Sakhalin]. *Trudy SakhKNII SO AN SSSR [Transactions of the Sakhalin Complex Scientific Research Institute SB AS of USSR]*, 6: 118–130. (In Russ.).
4. Driver Dzh. **1985**. *Geokhimiya prirodnikh vod*. Moscow: Mir, 440 p. Transl. from J.I. Drever. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 1982.

5. Ershov V.V. **2017**. [Peculiarities of substance composition in products of the Pugachev mud volcano activity (Sakhalin Island)]. In.: *Stroyeniye litosfery i geodinamika: Materialy XXVII Vseros. molodezhnoy konf. c uchastiyem issledovateley iz drugikh stran, 22–28 maya 2017, Irkutsk* [Structure of lithosphere and geodynamics: Proceedings of the XXVII All-Russian conference for young researchers with the participation of researchers from other countries, May 22–28, 2017, Irkutsk]. Irkutsk: Inst. of the Earth Crust SB RAS, 88–89. (In Russ.).
6. Ershov V.V. **2018**. [Isotopic and chemical composition of the waters from the Vostochny mud volcano (Sakhalin Island)]. In.: *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami: Materialy tret'ey Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiyem, 20–25 avg. 2018, Chita* [Geological evolution of water-rock interaction: Proceedings of the third All-Russian scientific conference with international participation, August 20–25, 2018, Chita]. Ulan-Ude: BNTs SB RAN Publ., 284–287. (In Russ.).
7. Ershov V.V., Bondarenko D.D. **2020**. Characterization of isotopic and chemical composition of gases ejected from mud volcanoes in different regions of the world. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya* [Geocology. Engineering geology. Hydrogeology. Geokryology], 3: 23–35. (In Russ., abstract in Eng.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869780920030029>
8. Ershov V.V., Mel'nikov O.A. **2007**. Unusual eruption of the Main Pugachevo gas-water-lithoclastic (mud) volcano in Sakhalin during the winter of 2005. *Russian J. of Pacific Geology*, 1(4): 366–370.
9. Ershov V.V., Nikitenko O.A. **2017**. Isotopic and chemical composition of waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (sampling in 2009 and 2010). *Izv. vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Yestestvennye nauki = Izv. vuzov. Severo-Kavkazskii Region. Natural Science*, 4-1: 110–120. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.23683/0321-3005-2017-4-1-110-120>
10. [Geology of the USSR]. Vol. 32. [Sakhalin Island. Geological description]. **1970**. Moscow: Nedra, 432 p. (In Russ.).
11. Giggenbach W.F. **1988**. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
12. Hensen C., Wallmann K., Schmidt M., Ranero C.R., Suess E. **2004**. Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica – A window to the subducting slab. *Geology*, 32(3): 201–204.
13. [Hydrogeology of the USSR]. Vol. 34. [Sakhalin Island]. **1972**. Moscow: Nedra, 344 p. (In Russ.).
14. Il'yev A.Ya., Saprygin S.M., Siryk I.M. **1970**. [Eruption of the Pugachev mud volcano in 1967]. *Izvestiya Sakhalinskogo otdela Geograficheskogo obshchestva SSSR* [Bulletin of the Sakhalin Department of USSR Geographical society], 1: 92–99. (In Russ.).
15. Kamenev P.A., Zabolotin A.E., Degtyarev V.A., Zherdeva O.A. **2019**. Geomechanical model of South Sakhalin active fault. *Geosistemy perekhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 3(3): 287–295. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2019.3.3.287-295>
16. Kharaka Y.K., Mariner R.H. **1989**. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. New York, Springer, 99–117. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0_6
17. Lagunova I.A., Gemp S.D. **1978**. [Hydrogeochemical features of mud volcanoes]. *Sovetskaya geologiya* [Soviet geology], 8: 108–124. (In Russ.).
18. Lavrushin V.Y., Kikvadze O.E., Pokrovsky B.G., Polyak B.G., Guliev I.S., Aliev A.A. **2015**. Waters from mud volcanoes of Azerbaijan: Isotopic-geochemical properties and generation environments. *Lithology and Mineral Resources*, 50(1): 1–25. <https://doi.org/10.1134/S0024490215010034>
19. Liu C.C., Jean J.S., Nath B., Lee M.K., Hor L.I., Lin K.H., Maity J.P. **2009**. Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water sediment interaction and groundwater arsenic enrichment. *Applied Geochemistry*, 24(9):1793–1802. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.002>
20. Mazzini A., Etiope G. **2017**. Mud volcanism: An updated review. *Earth-Science Reviews*, 168: 81–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.03.001>
21. Melnikov O.A., Ershov V.V. **2010**. Mud (gas-water-lithoclastite) volcanism of the Sakhalin Island: History, results and prospects in research. *Vestnik DVO RAN = Vestnik of the Far East Branch of RAS*, 6: 87–93. (In Russ., abstract in Eng.).
22. Mel'nikov O.A., Il'yev A.Ya. **1989**. [New mud volcanism manifestations on Sakhalin]. *Tikhookeanskaya geologiya = Pacific Geology*, 3: 42–49. (In Russ.).
23. Mel'nikov O.A., Ershov V.V., Ung K.C., Se S.R. **2008**. Dynamics of the gryphon activity of gas-water-lithoclastite (mud) volcanoes and their relation to the natural seismicity as exemplified by the Yuzhno-Sakhalinsk volcano (Sakhalin Island). *Russian J. of Pacific Geology*, 2(5): 397–411.
24. Nikitenko O.A. **2019**. [Carbonate system of mud volcanic waters as exemplified by the South Sakhalin mud volcano]. In.: *Stroyeniye litosfery i geodinamika: Materialy XXVIII Vseros. molodezhnoy konf., 8–14 aprelya 2019, Irkutsk* [Structure of lithosphere and geodynamics: Proceedings of the XXVIII All-Russian conference for young researchers, April 8–14, 2019, Irkutsk]. Irkutsk: Institute of the Earth Crust SB RAS, 119–120. (In Russ.).

25. Nikitenko O.A., Ershov V.V. **2017**. Global patterns in formations of isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, δD) of water from mud volcanoes. *Vestnik KRAUNTS = Bulletin of KRAESC. Earth Sciences*, 34(2), 49–60. (In Russ., abstract in Eng.).
26. Nikitenko O.A., Ershov V.V., Levin B.W. **2017**. The first identification of hydrogeochemical indicators of mud volcanic activity. *Doklady Earth Sciences*, 477(2): 1445–1448. <https://doi.org/10.1134/S1028334X17120170>
27. Nikitenko O.A., Ershov V.V., Perstneva Yu.A., Bondarenko D.D., Baloglanov E.E., Abbasov O.R. **2018**. Substance composition produced by mud volcanoes of Sakhalin Island and Azerbaijan: the first comparison. *Geosistemy perednykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2(3): 346–358. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.346-358>
28. Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K., Deshpande R.D., Rao D.K., Patil D.J., Awasthi N., Bhutani R., Bhushan R., Dayal A.M. **2013**. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chemical Geology*, 347: 102–113.
29. Sakharov V.A., Ilin V.V., Morozova O.A., Vypryazhkin E.N., I Ken Khi, Gogoleva I.V. **2020**. Daginsky deposit of thermal mineral waters. Formation conditions, current state, prospects for use (Sakhalin region). *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 331(1): 13–26. (In Russ.). (<https://doi.org/10.18799/24131830/2020/1/2443>)
30. Shakirov R.B., Syrbu N.S., Obzhairov A.I. **2012**. Isotope and gas-geochemical features of methane and carbon dioxide distribution on Sakhalin Island and adjacent shelf of the Okhotsk Sea. *Vestnik KRAUNTS = Bulletin of KRAESC. Earth Sciences*, 2(20): 100–113. (In Russ., abstract in Eng.).
31. Shilov V.N., Zakharova M.A., Il'yev A.Ya., Podzorov A.V. **1961**. [Eruption of the South Sakhalin mud volcano in the spring of 1959]. *Trudy SakhKNII SO AN SSSR [Transactions of the Sakhalin Complex Scientific Research Institute SB AS of USSR]*, 10: 83–99. (In Russ.).
32. Shteyn M.A. **1962**. [Determination of the parameters and depths of underground thermal water occurrence]. *Trudy SakhKNII [Transactions of the Sakhalin Complex Scientific Research Institute]*, 12: 162–165. (In Russ.).
33. Shvartsev S.L. **1996**. *Obshchaya gidrogeologiya [General hydrogeology]*. Moscow: Nedra, 423 p. (In Russ.).
34. Siryk I.M. **1968**. *Neftegazonosnost' vostochnykh sklonov Zapadno-Sakhalinskikh gor [Hydrocarbon potential of the eastern slopes of the Western Sakhalin mountains]*. Moscow: Nauka, 248 p. (In Russ.).
35. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. **2019**. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone. *Chemical Geology*, 525: 58–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.018>
36. Sorochinskaya A.V., Shakirov R.B., Obzhairov A.I., Zarubina N.V., Karabtsov A.A. **2008**. Gasgeochemical and mineralogical features of mud volcanoes on Sakhalin Island. *Vestnik DVO RAN = Vestnik FEB RAS*, 4: 58–65. (In Russ., abstract in Eng.).
37. Tsitenko N.D. **1961a**. [Mud volcanoes in the Daginsky area of Sakhalin Island]. *Trudy VNIGRI [Transactions of the All-Union Scientific Research Institute of Petroleum Geology]*, 181: 171–175. (In Russ.).
38. Tsitenko N.D. **1961b**. [Waters of the Daginsky hot springs on the Island of Sakhalin (on the problem of formation of chemical composition of calcium chloride waters)]. *Trudy VNIGRI [Transactions of the All-Union Scientific Research Institute of Petroleum Geology]*, 181: 203–212. (In Russ.).
39. Veselov O.V., Soinov V.V. **1997**. [Heat flow in Sakhalin and Southern Kuril Islands]. In.: *Geodinamika tektonosfery zony sochleneniya Tikhogo okeana s Yevraziyey. T. 4. Struktura i veshchestvennyy sostav osadochnogo chekhla severo-zapada Tikhogo okeana [Geodynamics of tectonosphere in the suture zone of the Pacific Ocean and Eurasia. Vol. 4. Structure and material composition of the sedimentary cover in the north western of the Pacific Ocean]*. Yuzhno-Sakhalinsk: IMGG FEB RAS, 153–176. (In Russ.).
40. Zharkov R.V. **2008**. [Daginsky deposit of thermal mineral waters in the north of Sakhalin Island]. In.: *Prirodnyye katastrofy: izucheniye, monitoring, prognoz: Sb. materialov II Sakhalinskoy molodezhnoy nauchnoy shkoly, 4–10 iyunya 2007, Yuzhno-Sakhalinsk [Natural catastrophes: study, monitoring, forecast: Proceedings of the II Sakhalin scientific school for young researchers, June 4–10, 2007, Yuzhno-Sakhalinsk]*. Yuzhno-Sakhalinsk: IMGG FEB RAS, 285–290. (In Russ.).
41. Zharkov R.V. **2018**. Modern physicochemical features of thermomineral waters of the Daginsky deposit (Sakhalin Island). *Monitoring. Nauka i tekhnologii = Monitoring. Science and Technologies*, 4(37): 35–40. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004>

About Authors

NIKITENKO Olga Alexandrovna (ORCID 0000-0002-0177-2147), research officer, Department for the study of material composition of the geospheres of Centre for the Collective Use, Institute of Marine Geology and Geophysics of FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, nikitenko.olga@list.ru

ERSHOV Valery Valerievich (ORCID 0000-0003-2289-6103), Cand. in Phys. and Math., leading researcher, Department for the study of material composition of the geospheres of Centre for the Collective Use, Institute of Marine Geology and Geophysics of FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, valery_ershov@mail.ru