

Вещественный состав продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана: сравнительный анализ

© О. А. Никитенко*¹, В. В. Ершов¹, Ю. А. Перстнева¹,
Д. Д. Бондаренко¹, Э. Э. Балогланов², О. Р. Аббасов²

¹Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия

²Институт геологии и геофизики Национальной Академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

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

Выполнен сравнительный анализ изотопно-геохимических параметров твердых, жидких и газообразных продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана. Установлено, что наиболее существенные различия грязевые вулканы из рассматриваемых регионов проявляют в химическом составе свободных газов. Для азербайджанских вулканов характерно преобладание в составе грязевулканических газов CH_4 , для сахалинских – CO_2 . Установлено также, что воды вулканов Азербайджана более разнообразны по химическому составу и имеют относительно высокую минерализацию. Совокупность данных об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химическом составе сопочных вод свидетельствует о том, что в основе водной компоненты грязевулканического вещества обоих регионов лежат седиментационно-погребенные воды морского генезиса с разной степенью постседиментационных изменений. Однако для сахалинских вулканов характерны повышенные концентрации ряда компонентов (HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ и др.), что обусловлено метаморфизацией сопочных вод под воздействием CO_2 . Показано, что брекчия азербайджанских и сахалинских грязевых вулканов по химическому составу различаются слабо. Существенные различия проявляются лишь в содержании CaO , которое в брекчии азербайджанских вулканов на порядок выше, чем в сахалинских. Полученные данные позволяют говорить о том, что на формирование вещественного состава продуктов грязевулканической деятельности большое влияние оказывают процессы взаимодействия в геохимической системе «вода–порода–газ», которой является подводящий канал грязевого вулкана.

Ключевые слова: грязевые вулканы, подземные воды, природные газы, сопочная брекчия, химический состав, стабильные изотопы, Сахалин, Азербайджан.

Substance composition produced by mud volcanoes of Sakhalin Island and Azerbaijan: the first comparison

*Olga A. Nikitenko*¹, Valery V. Ershov¹, Julia A. Perstneva¹, Daria D. Bondarenko¹, Elnur E. Baloglanov², Orhan R. Abbasov²*

¹Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

²Institute of Geology and Geophysics Azerbaijan National Academy of Science, Baku, Azerbaijan

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

A comparative analysis of isotope-geochemical parameters of solid, liquid and gaseous products of mud volcanoes of Sakhalin and Azerbaijan has been carried out. It is established that the most significant differences of mud volcanoes of two considered regions are manifested themselves in the chemical composition of free gases. The prevalence of CH_4 in the composition of mud volcanic gases is typical for Azerbaijan volcanoes, whereas in the gas composition of Sakhalin mud volcanoes CO_2 prevails. It is also established that the waters of mud volcanoes in Azerbaijan are more diverse in chemical composition and have relatively high mineralization. Data on the isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, δD) and chemical composition of mud

volcanic waters indicate that the sedimentation-buried waters of marine genesis with a different degree of postsedimentation changes are the basis of the aqueous component of the mud volcanic substance of both regions. However, the Sakhalin volcanoes are characterized by higher concentrations of a number of components (HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , etc.), which is caused by the metamorphism of mud volcanic waters under the influence of CO_2 . It has been shown that the chemical composition of the breccia of the Azerbaijan and Sakhalin mud volcanoes differs poorly. Significant differences are manifested in the content of CaO. Concentration of CaO in the breccia of Azerbaijan volcanoes is an order of magnitude higher than in breccia of Sakhalin volcanoes. The obtained data suggests that the formation of the material composition of mud volcanoes' products is greatly influenced by the interaction processes in the geochemical «water–rock–gas» system, which is the inlet channel of a mud volcano.

Keywords: mud volcanoes, groundwater, natural gases, mud breccia, chemical composition, stable isotopes, Sakhalin, Azerbaijan.

Введение

Грязевой вулканизм – это своеобразное геологическое явление, довольно широко распространенное на нашей планете. По современным оценкам, на Земле насчитывается более 2500 грязевых вулканов, расположенных как на суше, так и на дне морей и океанов [Алиев и др., 2015a]. Подавляющее большинство таких вулканов сосредоточено в пределах двух планетарных орогенических поясов – Альпийско-Гималайского (Средиземноморского) и Тихоокеанского. В подвижных поясах грязевые вулканы, как правило, приурочены к областям прогибания – предгорным и межгорным впадинам. Обязательным условием для развития грязевого вулканизма является наличие мощных осадочных толщ, обладающих большим углеводородным потенциалом, и высокая степень тектонической раздробленности, которая обеспечивает вертикальную проницаемость водоупорных слоев.

Проблемы, касающиеся грязевого вулканизма, являются одними из актуальных в современной геологической науке. Например, представляют интерес вопросы взаимосвязи грязевых вулканов с региональными сейсмико-тектоническими процессами, возможности индикации нефтегазовых месторождений в регионе, объемы эмиссии парниковых газов в атмосферу. Большое значение здесь имеет изучение химического состава твердых, жидких и газообразных выбросов грязевых вулканов. Современные геохимические исследования продуктов грязевулканической

деятельности позволяют не только судить о наличии в пределах исследуемой территории различных видов полезных ископаемых, но и решать ряд фундаментальных проблем – определение источников грязевулканического вещества и физико-химических процессов при его миграции на земную поверхность.

На Дальнем Востоке России наземные грязевые вулканы известны только на Сахалине. В последние годы сотрудниками Института морской геологии и геофизики (ИМГиГ) ДВО РАН выполнен большой объем геохимических исследований грязевых вулканов Сахалина, по итогам которых получен ряд оригинальных результатов [Ершов и др., 2011; Ершов, Олесик, 2014; Ершов, Никитенко, 2017].

Крупнейший в мире район развития грязевого вулканизма – это Южно-Каспийская грязевулканическая провинция, занимающая территорию Азербайджана и прилегающую акваторию южного Каспия. Только на суше здесь насчитывается, по некоторым оценкам, около 200 вулканов, более 150 расположено на морском дне [Алиев и др., 2015a]. Площадь распространения грязевых вулканов здесь составляет 60 тыс. км². По количеству грязевых вулканов, их разнообразию и интенсивности извержений этот регион не имеет аналогов в мире. На территории Азербайджана встречаются все формы проявления грязевого вулканизма – действующие, потухшие, погребенные, подводные, островные и нефтевыделяющие. Здесь сформировались самые крупные грязевулканические постройки

в мире, достигающие в высоту 400 м, к ним относятся, например, грязевые вулканы Торогай и Кянизадаг. К тому же грязевые вулканы Азербайджана отличаются довольно высокой активностью: ежегодно происходит до 5 извержений разных вулканов, а в некоторые годы количество извержений может достигать 10 и более [Алиев и др., 2015б]. Формы и масштабы проявлений грязевых вулканов на территории Азербайджана позволяют считать этот регион классической областью развития грязевого вулканизма и использовать его в качестве эталонного объекта.

Вопросам химического и изотопного состава грязевулканических выбросов посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных исследователей [Ершов, Левин, 2016; Лаврушин и др., 2015; Сорочинская и др., 2015; Chao et al., 2013; Dia et al., 1999; Etiopre et al., 2009; Fotoohi, Negaresh, 2016; Nakada et al., 2011; Wan et al., 2017]. Во всех этих публикациях, как правило, обсуждаются геохимические данные для одного или нескольких грязевых вулканов из какого-то одного региона или же рассматривается какая-либо грязевулканическая провинция в целом. Работы, в которых проводится сравнительный анализ геохимических характеристик флюидов разных грязевулканических провинций, фактически отсутствуют. Подобное сопоставление позволит определить специфические (региональные) и общие (универсальные) особенности проявлений грязевого вулканизма, а также судить о возможных причинах установленных закономерностей. В данной работе сделана первая попытка сравнительного анализа изотопного и химического состава твердых, жидких и газообразных продуктов деятельности грязевых вулканов Азербайджана и Сахалина.

Объект и методы исследования

На Сахалине выделяют четыре района проявления грязевого вулканизма (рис. 1). На юге острова расположены Лесновский и Южно-Сахалинский грязевые вулканы. Последний отличается самой активной грифоновой деятельностью из всех сахалинских вулканов, что, в частности, делает его удобным

объектом для всевозможных исследований. В центральной части острова расположены грязевые вулканы Восточный и группа Пугачевских грязевых вулканов – Главный Пугачевский, Малый Северный, Малый Южный. Отмечается генетическое родство всех перечисленных вулканов – все они находятся в поле распространения быковской свиты верхнемелового возраста, которая является одной из самых мощных (до 3000 м) алевролитово-аргиллитовых толщ на Сахалине [Мельников, Ильев, 1989]. При этом Южно-Сахалинский вулкан, группа Пугачевских вулканов и вулкан Восточный приурочены к Центрально-Сахалинскому глубинному разлому. Этот разлом представляет собой регионально выраженную взбросо-надвиговую тектоническую структуру субмеридионального простирания.

В северной части острова на побережье Ныйского залива расположен Дагинский грязевулканический участок. Грязевулканические проявления в этом районе отличаются от типичных грязевых вулканов: здесь отсутствуют характерные для грязевых вулканов бурные извержения и образующиеся после них поля сопочной брекчии. Внешне проявление представляет собой группу мелких грифонов, высота которых редко превышает 25–30 см. Грифоны приурочены к активному Гаромайскому разлому (Восточно-Сахалинская разломная зона), на сравнительно небольшой глубине установлено наличие высокопластичных глинистых толщ предположительно неогенового возраста [Сорочинская и др., 2008]. Дагинское грязевулканическое проявление сопряжено с деятельностью одноименных термоминеральных источников.

Отметим, что сахалинские грязевые вулканы имеют разную степень изученности. Наиболее изучен Южно-Сахалинский вулкан. Исследования Лесновского вулкана практически не проводились, поэтому в нашем сравнительном анализе он не участвует.

Грязевые вулканы Азербайджана расположены в пределах юго-восточного погружения Большого Кавказа и его предгорий: на Апшеронском полуострове, в Шемаха-Го-

бустанском районе, на Самур-Девичинской низменности, юго-восточной части Ширванской равнины и в примыкающей к ним акватории Каспийского моря – на Апшеронском и Бакинском архипелагах и в глубоководной части южного Каспия [Алиев и др., 2015а]. Почти все грязевые вулканы Азербайджана связаны с нефтегазоносными структурами и, как правило, приурочены к межгорным, предгорным и периклинальным прогибам, испытавшим интенсивное погружение [Якубов, Алиев, 1978]. Отметим, что в Южно-Каспийском осадочном бассейне в плиоцен-четвертичное время наблюдалось лавинное (до 3 км/млн лет) осадконакопление и сформировался мощный (до 25 км) осадочный кайнозойский комплекс, в котором преобладают пластичные терригенные породы [Фейзуллаев, 2013]. Глубины «корней» грязевых вулканов в Южно-Каспийской провинции точно не установлены. Некоторые авторы предполагают, что «корни» вулканов здесь могут находиться на глубинах 8 км и более [Рахманов, 1987; Холодов, 2002]. При этом

породы майкопской серии олигоцен-нижнемиоценового возраста, погребенные на глубине 4–10 км, составляют основную массу твердой фазы извержений грязевых вулканов [Inan et al., 1997]. Однако в твердых выбросах вулканов встречаются терригенные и карбонатные породы как более молодых плиоценовых отложений, так и более древних пород мезозойского возраста, но они, как правило, содержатся в ограниченном количестве [Якубов, Алиев, 1978].

В разные годы последнего десятилетия нами отбирались образцы грязевулканических вод и сопочной брекчии из грифонов Южно-Сахалинского и Пугачевских грязевых вулканов. Полевые исследования на грязевых вулканах Азербайджана проводили в 2016 г. Отобраны пробы сопочных вод и брекчии из 14 вулканов – Большой Харамы, Яндере, Дуровдаг, Малый Мараза, Пильпиля, Девебойну, Пирекяшкюль, Дашгил, Бахар, Айрантекен, Дуздаг, Нефтечалинские сопки, Агдамская и Шекиханская группы вулканов (рис. 1). Химико-аналитические исследова-

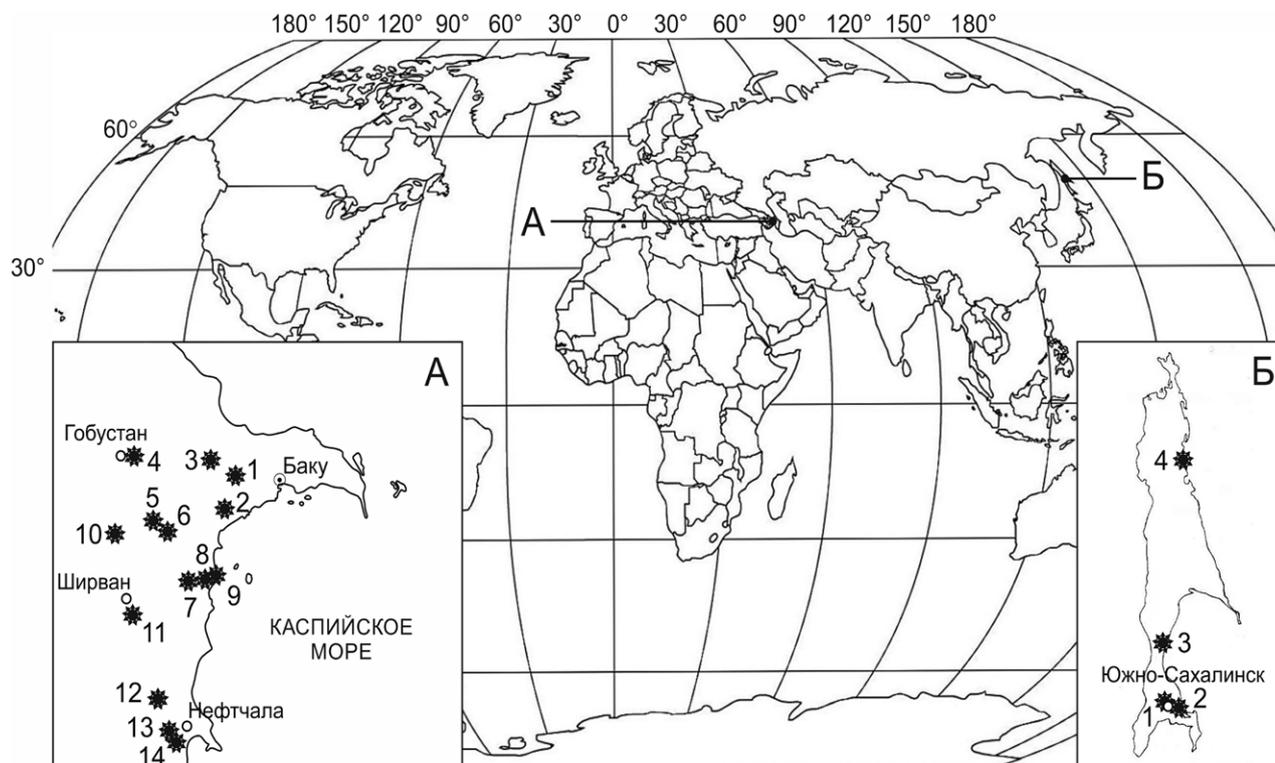


Рис. 1. Схематическая карта расположения грязевых вулканов исследуемых районов: А – грязевые вулканы Азербайджана (1 – Девебойну, 2 – Пильпиля, 3 – Пирекяшкюль, 4 – Малый Мараза, 5 – Шекиханская группа, 6 – Агдамская группа, 7 – Айрантекен, 8 – Дашгил, 9 – Бахар, 10 – Большой Харамы, 11 – Яндере, 12 – Дуровдаг, 13 – Дуздаг, 14 – Нефтечалинские сопки); Б – грязевые вулканы Сахалина (1 – Южно-Сахалинский, 2 – Лесновский, 3 – Пугачевский и Восточный, 4 – Дагинское грязевулканическое проявление).

ния этих проб проводились в центрах коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН и Дальневосточного геологического института ДВО РАН, а также в Ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета. Эти исследования включали в себя определение анионного и катионного состава грязевулканических вод методами ионной хроматографии и титриметрии, определение изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) сопочных вод методом инфракрасной лазерной спектрометрии, а также определение элементного состава брекчии методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Перед определением элементного состава сопочной брекчии азербайджанских вулканов выполнили декантацию проб – смыв легкорастворимых солей с поверхности глинистых минералов. Декантация необходима из-за высокого содержания растворенных солей (прежде всего NaCl) в водах грязевых вулканов Азербайджана, что приводит к искажению результатов элементного анализа сопочной брекчии. В частности, наблюдается завышение содержания Na в исследуемых образцах [Ершов и др., 2017]. Декантации подвергались пробы с высокой минерализацией и большой долей воды относительно общего объема пробы.

В дополнение к полученным нами данным привлекались также опубликованные сведения о химическом и изотопном составе

продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина [Валяев и др., 1985; Ершов и др., 2011; Ильев и др., 1970; Лаврушин и др., 1996; Лагунова, Гемп, 1978; Сирьк, 1968; Сорочинская и др., 2015; Цитенко, 1961; Челноков и др., 2015; Чернышевская, 1958]. Литературные данные учитывались также и для 14 опробованных нами грязевых вулканов Азербайджана [Валяев и др., 1985; Войтов, 2001; Гулиев и др., 2005; Дадашев и др., 1982; Лаврушин и др., 1996; Лагунова, Гемп, 1978; Feyzullayev, 2012; Mazzini et al., 2009]. При наличии результатов нескольких опробований данные для каждого из таких вулканов усредняли.

Результаты и обсуждение

Гидрохимические исследования показали, что воды азербайджанских вулканов, в отличие от вод сахалинских, характеризуются более разнообразным химическим составом (рис. 2). Воды опробованных грязевых вулканов Азербайджана относятся преимущественно к хлоридно-гидрокарбонатно-натриевому типу, также встречаются хлоридно-натриевые и гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые воды. Воды грязевых вулканов Сахалина в основном относятся к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу. И только воды Дагинского грязевулканического проявления имеют четко выраженный хлоридно-натриевый состав. Это, вероятно, обусловлено приуроченностью данного

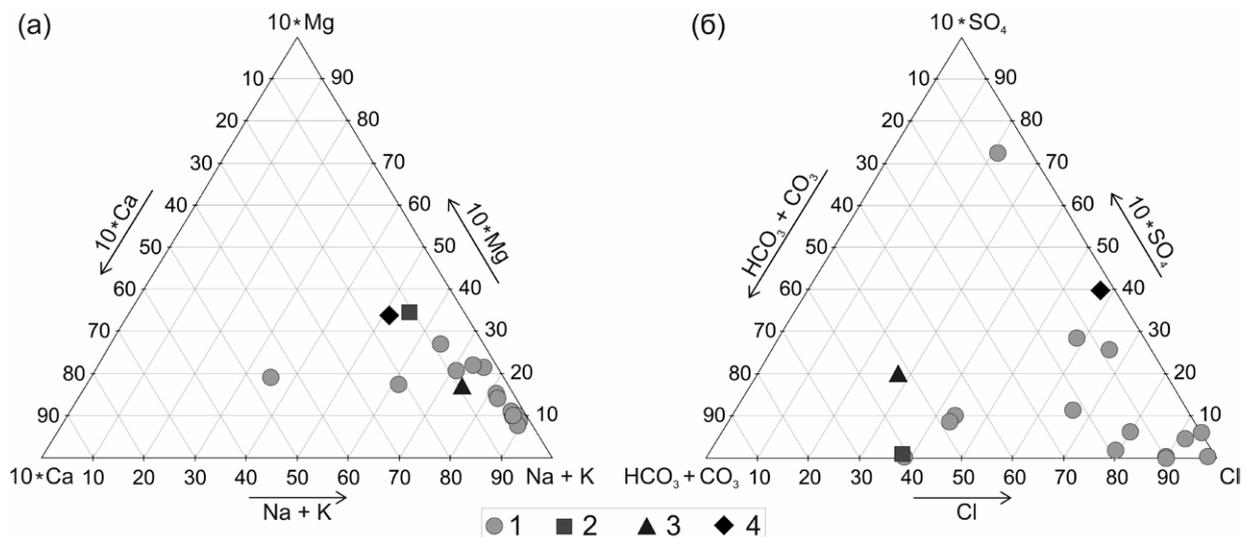


Рис. 2. Треугольники Ферре для катионного (а) и анионного (б) состава вод грязевых вулканов Азербайджана (1) и Сахалина (2 – Южно-Сахалинский, 3 – Пугачевский, 4 – Дагинское грязевулканическое проявление).

вулкана к прибрежной части Ныйского залива, где морские воды существенно влияют на гидрогеологический режим вулкана.

Воды как сахалинских, так и азербайджанских грязевых вулканов являются слабощелочными: для грязевулканических водопроявлений Азербайджана значения рН составляют 7.5–8.3, для Южно-Сахалинского вулкана $pH = 7-7.5$, для Пугачевского – 7.8–8.3.

Воды азербайджанских грязевых вулканов отличаются от сахалинских более широким диапазоном общей минерализации (8–175 г/л и 3–22 г/л соответственно). Для большинства опробованных вулканов Азербайджана минерализация находится в диапазоне от 15 до 40 г/л. Только в одном из них она значительно выше – 175 г/л, что, вероятно, обусловлено процессами упаривания или растворения залежей галита. Среди грязевых вулканов Сахалина максимальные значения минерализации характерны для вод Южно-Сахалинского вулкана – в среднем 22 г/л. Минерализация вод Пугачевского примерно в два раза ниже – в среднем 8 г/л. Сведения о химическом составе вод Дагинского грязевулканического проявления имеются только для одной пробы [Цитенко, 1961] и ограничиваются макрокомпонентным составом. Исходя из опубликованных данных, минерализация вод Дагинского проявления около 3 г/л.

Содержание HCO_3^- в сопочных водах сахалинских вулканов имеет тенденцию роста с увеличением минерализации (рис. 3), тогда как в водах азербайджанских вулканов для концентрации HCO_3^- наблюдается обратная тенденция, а с увеличением минерализации растет концентрация Cl^- .

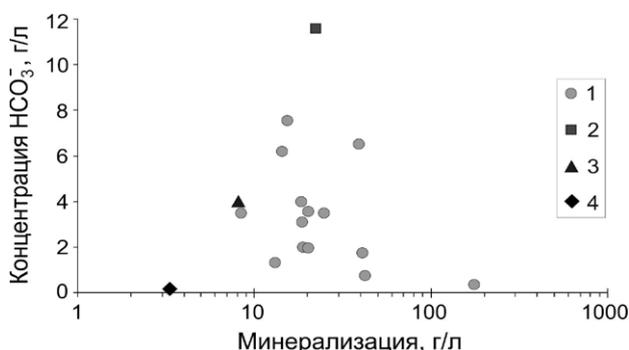


Рис. 3. Зависимость между минерализацией и концентрацией HCO_3^- в водах грязевых вулканов Азербайджана (1) и Сахалина (2 – Южно-Сахалинский, 3 – Пугачевский, 4 – Дагинское грязевулканическое проявление).

Для сопочных вод как Сахалина, так и Азербайджана характерна сильная корреляционная зависимость между концентрациями Na^+ и Cl^- . Однако угол наклона линейных трендов на диаграмме Na^+-Cl^- существенно различен. Для азербайджанских вулканов этот тренд неплохо ложится на линию разбавления/концентрирования морской воды, тогда как для сахалинских рост концентрации Na^+ с увеличением концентрации Cl^- происходит значительно быстрее. Отношение Na^+/Cl^- для Южно-Сахалинского вулкана составляет в среднем 1.5, для Пугачевского – 1.8. Значение Na^+/Cl^- для азербайджанских вулканов варьирует в широком диапазоне – от 0.5 до 1.6, однако более чем для половины исследованных вулканов Азербайджана оно составляет 0.5–0.8. Отношение Na^+/Cl^- в сопочных водах имеет отчетливую положительную корреляцию с концентрацией HCO_3^- . Для вод с низким содержанием HCO_3^- значения этого показателя близки к его значениям для морской воды.

Мы полагаем, что водное питание грязевых вулканов происходит за счет разгрузки седиментационно-погребенных морских вод. При этом одним из ведущих факторов метаморфизации этих вод является поступление CO_2 в грязевулканические очаги. Растворяясь под высоким давлением, CO_2 переходит в форму гидрокарбонат-иона, повышая его концентрацию в грязевулканических водах. Наряду с этим насыщенность сопочных вод CO_2 усиливает их агрессивность к карбонатным и алюмосиликатным породам, в результате чего происходит более интенсивное выщелачивание Na^+ и Mg^{2+} из водовмещающих пород.

Ниже будет показано, что содержание CO_2 в газах сахалинских вулканов существенно выше, чем в газах азербайджанских вулканов. Положительная корреляционная зависимость между содержанием CO_2 в составе грязевулканических газов и концентрацией HCO_3^- в грязевулканических водах уже отмечалась ранее [Киквадзе, 2016].

Следовательно, взаимодействие в системе «вода–порода–газ», которой является подводящий канал грязевого вулкана, определяет формирование специфической геохимической обстановки в системе, способствующей миграции химических элементов

и их перераспределению между фазами грязевулканического вещества. Это взаимодействие обуславливает различия и для других компонентов солевого состава вод грязевых вулканов Азербайджана и Сахалина. На рис. 4 видно, что содержание Mg^{2+} в грязевулканических водах как Азербайджана, так и Сахалина увеличивается пропорционально содержанию Cl^- . Однако при сопоставимом содержании Cl^- воды сахалинских грязевых вулканов более обогащены Mg^{2+} , что как раз и обусловлено, по нашему мнению, более высокой степенью метаморфизации сопочных вод данного региона.

Имеются определенные различия и в микрокомпонентном составе сопочных вод рассматриваемых грязевулканических областей (рис. 5). Например, концентрация бора в водах грязевых вулканов Азербайджана находится в диапазоне от 60 до 712 мг/л, при этом в 12 из 14 проб – от 60 до 140 мг/л. Для вод Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов средняя концентрация бора равна 236 и 299 мг/л соответственно. Сред-

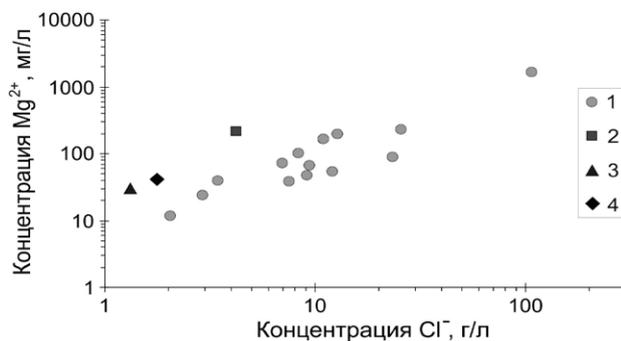


Рис. 4. Зависимость между концентрациями Mg^{2+} и Cl^- в водах грязевых вулканов Азербайджана (1) и Сахалина (2 – Южно-Сахалинский, 3 – Пугачевский, 4 – Дагинское грязевулканическое проявление).

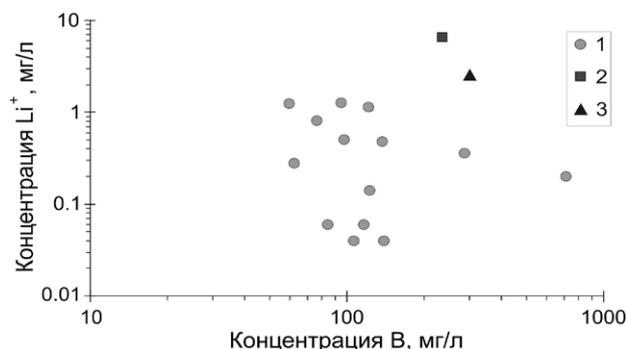


Рис. 5. Зависимость между концентрациями Li^+ и В в водах грязевых вулканов Азербайджана (1) и Сахалина (2 – Южно-Сахалинский, 3 – Пугачевский).

няя концентрация лития составляет 2.5 мг/л для Пугачевского и 6.5 мг/л для Южно-Сахалинского вулкана. Это заметно выше, чем для азербайджанских вулканов, где содержание лития не превышает 2 мг/л.

Результаты исследований химического состава сопочных вод позволили оценить температурные условия их формирования с помощью гидрохимических геотермометров. Согласно работе [Лаврушин и др., 2015], наиболее подходит для вод грязевых вулканов магний-литиевый гидрохимический геотермометр [Kharaka, Mariner, 1989], применяемый для минерализованных вод осадочных бассейнов. Результаты расчетов показывают, что пластовые температуры для исследуемых грязевых вулканов Азербайджана варьируют от 10 до 90 °С. Это в целом несколько ниже аналогичных оценок температуры флюидогенерации для грязевых вулканов Сахалина, которые имеют значения 100–110 °С. На основании этих расчетных температур можно оценить глубину залегания резервуаров, осуществляющих водное питание грязевых вулканов. Исходя из региональных геотермических градиентов [Веселов, Соинов, 1997; Лаврушин и др., 2015], для грязевых вулканов Сахалина глубина флюидогенерации составляет от 2.5 до 2.8 км, для вулканов Азербайджана – от 0.4 до 4 км.

По изотопному составу сопочные воды рассматриваемых регионов схожи между собой. В водах азербайджанских грязевых вулканов значения $\delta^{18}O$ и δD находятся соответственно в интервалах (+0.8... +7.5) и (–33... –14) ‰ SMOW. Эти величины далеки от линии метеорных вод Крейга, что говорит о незначительном участии метеорных вод в гидрогеологическом режиме грязевых вулканов. Для Южно-Сахалинского вулкана значения $\delta^{18}O$ и δD в среднем составляют +6.3 и –20 ‰ SMOW, для Пугачевского они равны +2.9 и –32 ‰ SMOW соответственно. Изотопные характеристики подземных вод определяются исходным изотопным составом материнских вод, пропорциями смешения вод разного генезиса и процессами изотопного фракционирования: изотопным обменом с водовмещающими породами и подземным испарением. Схожие значения изотопных па-

раметров сопочных вод из разных регионов свидетельствуют, на наш взгляд, об универсальности грязевулканических процессов, направленности их геохимической эволюции, а также едином генезисе грязевых вулканов.

Исследование твердых выбросов грязевых вулканов Азербайджана и Сахалина основано на данных силикатного анализа сопочной брекчии. Для сравнения были вычислены средние значения содержания петрогенных оксидов в сопочной брекчии (см. таблицу). Поскольку данные о концентрации SiO_2 в брекчии грязевых вулканов Сахалина отсутствовали, содержание SiO_2 оценивали по разности – путем вычитания от 100 масс. % суммы концентраций проанализированных петрогенных оксидов и потерь при прокаливании. При этом потери при прокаливании принимались за 7 масс. % по аналогии со значениями этого показателя, полученными при наших исследованиях сопочной брекчии сахалинских грязевых вулканов.

Из таблицы видно, что брекчия азербайджанских вулканов обогащена Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO и обеднена SiO_2 и Al_2O_3 по сравне-

нию с брекчией сахалинских вулканов. При этом в брекчии вулканов Азербайджана существенно выше содержание неорганического углерода. Скорее всего, указанные различия обусловлены главным образом разным содержанием карбонатных минералов, например кальцита. Заметим также, что, согласно работе [Сорочинская и др., 2008], аутигенными минералами в брекчии Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов являются магнезиально-железистые карбонаты – сидероплезиты. Вероятно, брекчия вулканов Азербайджана содержит большее количество карбонатных минералов в своем составе. По нашему мнению, это также обусловлено более высокими концентрациями CO_2 в газах сахалинских грязевых вулканов по сравнению с азербайджанскими. Повышенное содержание CO_2 в системе «вода–порода–газ» способствует более интенсивному растворению карбонатных минералов. Концентрации остальных петрогенных оксидов для вулканов Азербайджана и Сахалина находятся примерно в одном диапазоне значений.

На вариационных диаграммах (рис. 6) фигуративные точки, отвечающие грязевым вулканам Азербайджана, несколько отдалены от точек, принадлежащих вулканам Сахалина. Это связано в первую очередь с различным содержанием SiO_2 . У сахалинских вулканов с увеличением содержания SiO_2 существенно уменьшаются значения MnO , MgO и CaO . Известно, что с увеличением содержания кварца и уменьшением обломочного материала изменяется минералогическая зрелость пород [Интерпретация... , 2001]. Следовательно, можно предположить, что сопочная брекчия сахалинских вулканов является более зрелой, чем азербайджанских.

В газах грязевых вулканов Азербайджана преобладает CH_4 – для большинства вулканов его содержание превышает 90 об. % [Валяев и др., 1985; Войтов, 2001; Гулиев и др., 2005; Дадашев и др., 1982; Лаврушин и др., 1996; Лагунова, Гемп, 1978; Feyzullayev, 2012; Mazzini et al., 2009]. В отличие от азербайджанских, доля CH_4 в составе свободных газов сахалинских вулканов варьирует в широких пределах [Валяев и др., 1985; Ершов и др., 2011; Лаврушин и др., 1996; Лагунова,

Содержание петрогенных оксидов в сопочной брекчии грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана (в масс. %)

Компонент	Грязевулканическая провинция	
	Сахалин	Азербайджан
SiO_2	$\frac{60.4-73.80}{63.18}$	$\frac{49.33-55.81}{52.85}$
TiO_2	$\frac{0.33-0.65}{0.60}$	$\frac{0.53-0.66}{0.61}$
Al_2O_3	$\frac{9.71-16.48}{15.70}$	$\frac{12.61-16.91}{13.90}$
Fe_2O_3	$\frac{1.54-6.58}{5.09}$	$\frac{5.55-7.01}{6.03}$
MnO	$\frac{0.013-0.077}{0.039}$	$\frac{0.077-0.134}{0.107}$
MgO	$\frac{0.63-1.96}{1.64}$	$\frac{2.20-3.57}{2.85}$
CaO	$\frac{0.58-1.71}{0.80}$	$\frac{3.16-9.41}{8.44}$
Na_2O	$\frac{2.25-3.37}{2.74}$	$\frac{1.36-3.64}{2.18}$
K_2O	$\frac{2.72-3.28}{2.93}$	$\frac{2.06-3.38}{2.35}$
P_2O_5	$\frac{0.020-0.151}{0.130}$	$\frac{0.190-0.110}{0.142}$

Примечание. В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – медианное.

Гемп, 1978; Сирьк, 1968; Цитенко, 1961; Челноков и др., 2015]. Наименьшим содержанием CH_4 характеризуется Южно-Сахалинский грязевой вулкан – от 5 до 50 об. %. Концентрация CH_4 в газах влк. Восточный не превышает 70 об. %. Пугачевскому вулкану свойственны концентрации CH_4 50–85 об. %. Самое высокое содержание CH_4 характерно для Дагинского грязевулканического проявления – около 90 об. %. Последнее можно объяснить расположением его на севере острова, где сосредоточены крупные месторождения нефти и газа.

Для газов грязевых вулканов Сахалина характерны очень высокие содержания CO_2 . Эта особенность отличает их не только от азербайджанских вулканов, но и от подавляющего большинства грязевых вулканов мира. Самые высокие концентрации CO_2 наблюдаются на Южно-Сахалинском грязевом вулкане – до 95 об. %. На вулканах Пугачевский и Восточный его концентрация достигает 40 об. %. И только на Дагинском проявлении значения CO_2 минимальны – едва превышают 1 об. %. В противоположность сахалин-

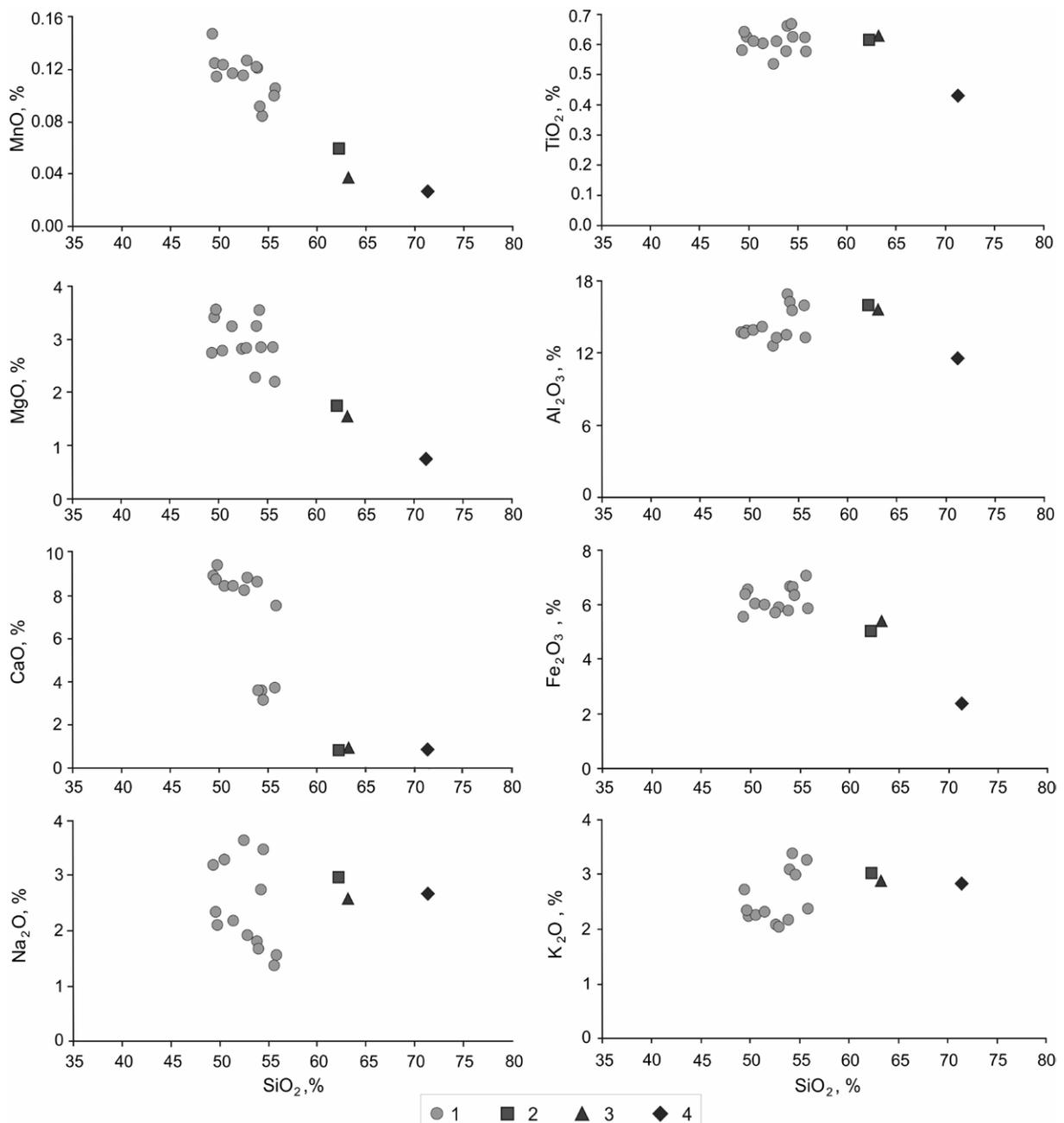


Рис. 6. Вариационные диаграммы для сопочной брекчии грязевых вулканов Азербайджана (1) и Сахалина (2 – Южно-Сахалинский, 3 – Пугачевский, 4 – Дагинское грязевулканическое проявление).

ским грязевым вулканам, практически во всех азербайджанских вулканах концентрация CO_2 не выше 5 об. %.

Метан, выделяемый грязевыми вулканами Азербайджана, имеет значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в интервале от -56 до -35 ‰ PDB. Такие значения характерны для газа термогенного происхождения, т.е. образующегося на больших глубинах в результате термальной деструкции органического вещества осадочных отложений [Галимов, 1968]. Изотопный состав газовой фазы сахалинских вулканов, в отличие от азербайджанских, изучен довольно слабо. Данные о величине $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ получены в основном только для Южно-Сахалинского грязевого вулкана: от -30 до -24 ‰ PDB, что позволяет приписать ему как термогенный, так и абиогенный генезис [Галимов, 1968]. В газах этого вулкана установлено высокое значение отношения изотопов гелия $^3\text{He}/^4\text{He}$ [Лаврушин и др., 1996]. Это может свидетельствовать о значительной примеси мантийных флюидов. Для Пугачевского вулкана данные о значении $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ имеются всего по одной пробе: оно составляет -59.4 ‰ PDB и может относиться к метану как термогенного, так и микробного происхождения [Галимов, 1968]. Неоднозначность интерпретации величины $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ для Пугачевского вулкана может быть связана с расположением вулкана в болотистой местности, для которой характерны интенсивные процессы микробного разложения вещества. Вероятно, метан в газах Пугачевского вулкана относится к метану смешанного типа, т.е. формирующемуся в результате смешения из двух источников – термогенного и микробного.

Значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ в газах азербайджанских грязевых вулканов варьируют в широком диапазоне: от -24 до $+16$ ‰ PDB. Подобные значения указывают на несколько вариантов происхождения CO_2 : в результате термического разложения карбонатов, биодегградации углеводородов, декарбонирования керогена и дегазации из мантии [Галимов, 1968]. Южно-Сахалинский грязевой вулкан характеризуется узким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ от -7 до -3 ‰

PDB. Исходя из этого, углекислый газ здесь может быть как мантийного происхождения, так и результатом термического разложения карбонатов. Пугачевский вулкан выделяет изотопно-легкий CO_2 (величина $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ составляет -15.3 ‰ PDB), что позволяет говорить о его образовании в процессе декарбонирования керогена.

Заключение

Результаты сравнительного анализа геохимических характеристик твердых, жидких и газообразных продуктов деятельности грязевых вулканов из двух регионов – Сахалина и Азербайджана – показали, что между ними существуют определенные различия. Наиболее явные различия проявляются в химическом составе свободных газов: у азербайджанских вулканов преобладает CH_4 , у сахалинских – CO_2 . Изотопный состав метана указывает на его термогенный генезис в обоих регионах, однако сахалинские грязевые вулканы содержат примеси метана абиогенного и микробного происхождения. Большой разброс значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ свидетельствует о большом числе вариантов происхождения углекислого газа вулканов Азербайджана – путем термического разложения карбонатов, биодегградации углеводородов, декарбонирования керогена и дегазации из мантии. Для Южно-Сахалинского грязевого вулкана очень узкий диапазон варьирования значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ говорит о близости к изотопному составу углекислого газа из мантийных источников. Изотопный состав гелия также свидетельствует в пользу этой гипотезы.

Менее выражены различия в гидрохимических показателях грязевых вулканов рассматриваемых регионов. Грязевулканические воды вулканов Азербайджана характеризуются более разнообразным химическим составом и относительно высокой минерализацией. При этом увеличение минерализации в них коррелирует с ростом концентрации Cl^- , тогда как для сахалинских вулканов минерализация увеличивается с ростом концентрации HCO_3^- в водах. На основании изотопных и химических пока-

зателей сопочных вод установлено, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества для обоих регионов являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса с разной степенью постседиментационных изменений. Мы полагаем, что метаморфизация вод грязевых вулканов Сахалина в значительной степени обусловлена поступлением большого количества CO_2 в подводящие каналы грязевых вулканов. Это способствует, вероятно, более интенсивному выщелачиванию водовмещающих пород и приводит к повышению содержания некоторых химических элементов (Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ и др.) в сопочных водах. Для азербайджанских вулканов влияние CO_2 на химический состав вод не так существенно, поскольку здесь его концентрации в составе грязевулканических газов очень невелики. Вероятно, играют свою роль в указанных различиях и разные температурные условия, в которых формируются грязевулканические воды. Для грязевых вулканов Сахалина температуры флюидогенерации, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам, несколько выше.

Что касается содержания петрогенных элементов в брекчии, то различия между грязевыми вулканами Азербайджана и Сахалина относительно небольшие. Брекция азербайджанских вулканов обогащена такими петрогенными оксидами, как Fe_2O_3 , MnO , MgO и CaO , но при этом обеднена SiO_2 и Al_2O_3 . Наибольшие различия брекчий из рассматриваемых регионов проявляются в содержании CaO : в азербайджанских вулканах оно на порядок выше, чем в сахалинских. Мы полагаем, что это связано с интенсивным разложением карбонатов в присутствии большого количества CO_2 в газах грязевых вулканов. Концентрации остальных петрогенных оксидов в сопочной брекчии вулканов Азербайджана и Сахалина находятся примерно в одном диапазоне значений.

Вполне возможно, что обнаруженные различия геохимических показателей двух грязевулканических провинций обусловлены главным образом региональными геологическими условиями, т.е. изначально

разным составом материнского грязевулканического вещества. Это наиболее распространенный вариант интерпретации подобных результатов в геолого-геохимических исследованиях. Однако мы считаем, что описанные различия во многом обусловлены также взаимодействием в системе «вода–порода–газ», которой является подводящий канал грязевого вулкана. В частности, речь идет о том, что грязевулканические газы с разным химическим составом способствуют, благодаря этому взаимодействию, формированию различных по химическому составу сопочных вод и брекчий. Исходя из этого, полагаем, что взаимодействие «вода–порода–газ» является одним из ключевых факторов формирования вещественного состава продуктов грязевулканической деятельности.

Список литературы

1. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. *Атлас грязевых вулканов мира*. Баку: Nafta-Press, 2015a. 322 с.
2. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Сравнительный анализ грязевого вулканизма в черноморском и каспийском регионах // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2015б. № 2. С. 92–105.
3. Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е., Прохоров В.С., Титков Г.А. Изотопный облик газов грязевых вулканов // *Литология и полезные ископаемые*. 1985. № 1. С. 72–87.
4. Веселов О.В., Соинов В.В. Тепловой поток Сахалина и Южных Курильских островов // *Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого океана с Евразией*. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 1997. Т. 4. С. 153–176.
5. Войтов Г.И. О химических и изотопно-углеродных нестабильностях грифонных газов грязевых вулканов (на примере Южно-Каспийской и Таманской грязевулканических провинций) // *Геохимия*. 2001. № 4. С. 422–433. [Voitov G.I. Chemical and carbon isotope instabilities in the gryphon gases of mud volcanoes: An example of the Southern Caspian and Taman' mud-volcano province. *Geochemistry International*, 2001, 39(4): 373-383.]
6. Галимов Э.М. *Геохимия стабильных изотопов углерода*. М.: Недра, 1968. 226 с.
7. Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Алиев А.А., Мовсумова У.А. Состав газов и органического вещества пород-выбросов грязевых вулканов Азербайджана = [Guliyev I.S., Feisullayev A.A., Aliyev Ad.A., Movsumova U.A. Composition of gases and organic matter of rocks-ejections of mud volcanoes of Azerbaidjan] // *Геология нефти и газа*. 2005. № 3. С. 27–31.

8. Дадашев А.А., Зорькин Л.М., Блохина Г.Г. Новые данные об изотопном составе углерода метана природных газов грязевых вулканов Азербайджана // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 262, № 2. С. 399–401.
9. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // *Докл. АН*. 2011. Т. 440, № 2. С. 256–261. [Ershov V.V., Shakirov R.B., Obzhirov A.I. Isotopic-geochemical characteristics of free gases of the South Sakhalin mud volcano and their relationship to regional seismicity. *Doklady Earth Sciences*, 2011, 440(1): 1334-1339. <https://doi.org/10.1134/s1028334x11090169>]
10. Ершов В.В., Олесик С.М. Исследования элементного состава сопочной брекчии из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана // *Вестн. ДВО РАН*. 2014. № 4. С. 39–46.
11. Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // *Докл. АН*. 2016. Т. 471, № 1. С. 82–86. [Ershov V.V., Levin B.V. New data on the material composition of mud volcano products on Kerch Peninsula. *Doklady Earth Sciences*, 2016, 471(1): 1149-1153. <https://doi.org/10.1134/s1028334x16110027>]
12. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) = [Ershov V.V., Nikitenko O.A. Isotopic and chemical composition of waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (sampling in 2009 and 2010)] // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2017. № 4–1. С. 110–120. <https://doi.org/10.23683/0321-3005-2017-4-1-110-120>
13. Ершов В.В., Никитенко О.А., Перстнева Ю.А., Балогланов Э.Э., Аббасов О.Р. Геохимические исследования продуктов деятельности грязевых вулканов Азербайджана // *Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий: Сб. статей V Всерос. молодеж. геол. конф., 25–30 сент. 2017, Уфа*. Уфа: ООО Альфа-реклама, 2017. С. 117–123.
14. Ильев А.Я., Сапрыгин С.М., Сирьк И.М. Извержение Пугачевского грязевого вулкана в 1967 г. // *Изв. Сахалинского отдела Геогр. о-ва СССР*. 1970. Вып. 1. С. 92–99.
15. *Интерпретация геохимических данных* / под ред. Е.В. Склярова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
16. Киквадзе О.Е. *Геохимия грязевулканических флюидов Кавказского региона*: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: ГИН РАН, 2016. 23 с.
17. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // *Литология и полезные ископаемые*. 1996. № 6. С. 625–647.
18. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // *Литология и полезные ископаемые*. 2015. № 1. С. 3–29. [Lavrushin V.Y., Kikvadze O.E., Pokrovsky B.G., Polyak B.G., Guliev I.S., Aliev A.A. Waters from mud volcanoes of Azerbaijan: Isotopic-geochemical properties and generation environments. *Lithology and Mineral Resources*, 2015, 50(1): 1-25. <https://doi.org/10.1134/s0024490215010034>]
19. Лагунова И.А., Гемп С.Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // *Советская геология*. 1978. № 8. С. 108–124.
20. Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // *Тихоокеан. геология*. 1989. Т. 8, № 3. С. 42–49.
21. Рахманов Р.Р. *Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр*. М.: Недра, 1987. 174 с.
22. Сирьк И.М. *Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор*. М.: Наука, 1968. 248 с.
23. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Зарубина Н.В., Карабцов А.А. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин // *Вестн. ДВО РАН*. 2008. № 4. С. 58–65.
24. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Веникова А.Л., Пестрикова Н.Л. Элементы-примеси в современной сопочной брекчии грязевых вулканов о. Сахалин // *Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2015. № 1. С. 19–30.
25. Фейзулаев А.А. О роли давления в термокаталитических процессах в осадочном комплексе Южно-Каспийского бассейна // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54, № 2. С. 262–270. [Feyzullayev A.A. The role of pressure in thermocatalytic processes in the sedimentary complex of the South Caspian basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, 54(2): 200-205. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.01.006>]
26. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщ. 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // *Литология и полезные ископаемые*. 2002. № 4. С. 339–358.
27. Цитенко Н.Д. Грязевые вулканы в Дагинском районе о. Сахалина // *Труды ВНИГРИ*. 1961. Вып. 181. С. 171–175.
28. Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В., Веселов О.В., Харитоновна Н.А., Шакиров Р.Б. Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского раз-

- лома = [Chelnokov G.A., Zharkov R.V., Bragin I.V., Veselov O.V., Kharitonova N.A., Shakirov R.B. Geochemical characteristics of subterranean fluids of the Southern Central Sakhalin Fault] // *Тихоокеан. геология*. 2015. Т. 34, № 5. С. 81–95.
29. Чернышевская З.А. О грязевых вулканах в южной части Сахалина // *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. 1958. Вып. 6. С. 118–130.
30. Якубов А.А., Алиев Ад.А. *Грязевые вулканы*. М.: Знание, 1978. 56 с.
31. Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 114. P. 29–51. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.035>
32. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1999. Vol. 63 (7/8). P. 1023–1038. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00309-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00309-3)
33. Etiope G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H. Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes // *Marine and Petroleum Geology*. 2009. Vol. 26 (9). P. 1692–1703. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.12.002>
34. Feyzullayev A.A. Mud volcanoes in the South Caspian basin: Nature and estimated depth of its products // *Natural Science*. 2012. Vol. 4 (7). P. 445–453. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.47060>
35. Fotoohi S., Negaresh H. Investigating morphological characteristics and chemical composition of Naftlige mud volcano in Golestan province, eastern part of the Caspian Sea // *Geografiska Annaler. Series A: Phys. Geography*. 2016. Vol. 98 (3). P. 207–219. <https://doi.org/10.1111/geoa.12133>
36. Inan S., Yalcin N.M., Guliyev I.S., Kuliev K., Feizullayev A.A. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: an organic geochemical and basin modelling study // *Marine and Petroleum Geology*. 1997. Vol. 14 (7/8). P. 731–762. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(97\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00058-5)
37. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins // *Thermal history of sedimentary basins, methods and case histories*. Springer-Verlag, 1989. P. 99–117. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0>
38. Mazzini A., Svensen H., Planke S., Guliyev I., Akhmanov G.G., Fallik T., Banks D. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // *Marine and Petroleum Geology*. 2009. Vol. 26 (9). P. 1704–1715. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.11.003>
39. Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U., Guodong G., Shimizu H., Hattori K.H. A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // *Applied Geochemistry*. 2011. Vol. 26 (7). P. 1065–1076. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.011>
40. Wan Z., Wang X., Lu Y., Sun Y., Xia B. Geochemical characteristics of mud volcano fluids in the southern margin of the Junggar basin, NW China: implications for fluid origin and mud volcano formation mechanisms // *Intern. Geology Review*. 2017. Vol. 59 (13). P. 1723–1735. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1295281>

Сведения об авторах

НИКИТЕНКО Ольга Александровна, научный сотрудник, ЕРШОВ Валерий Валерьевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ПЕРСТНЕВА Юлия Андреевна, младший научный сотрудник, БОНДАРЕНКО Дарья Денисовна, младший научный сотрудник – отдел исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск; БАЛОГЛАНОВ Эльнур Эйваз оглы, научный сотрудник, АББАСОВ Орхан Рафаэль оглы, доктор философии по наукам о Земле, ведущий научный сотрудник – отдел грязевого вулканизма, Институт геологии и геофизики Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку.