

УДК 551.21+550.4

В.В. ЕРШОВ, О.А. НИКИТЕНКО, Ю.А. ПЕРСТНЕВА

## Геохимические аспекты миграции подземных флюидов в грязевых вулканах

*Рассмотрены результаты современных исследований некоторых вопросов, связанных с геохимическими процессами в грязевулканических системах. Обобщены собственные и литературные данные об изотопном и химическом составе сопочной брекчи, вод и газов, выбрасываемых наземными грязевыми вулканами. Установлено, что модель смешения вещества из разных источников не всегда может объяснить полученные геохимические данные. По нашей гипотезе, широкий диапазон геохимических показателей для извергаемого вещества является также результатом взаимодействия в системе вода–порода–газ, которой является подводный канал грязевого вулкана.*

*Ключевые слова:* грязевые вулканы, химический состав, стабильные изотопы, грифонная деятельность.

**Geochemistry of mud and fluid migration in mud volcanoes.** V.V. ERSHOV, O.A. NIKITENKO, Yu.A. PERSTNEVA (Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk).

*The modern results of the researches of some problems associated with geochemical processes in mud volcanic systems are considered. Our own and published data about chemical and isotopic composition of mud breccia, waters and gases released from onshore terrestrial mud volcanoes are summarized. The mixing model of mud and fluid from different sources cannot always explain the obtained geochemical data. We hypothesize that a wide range in geochemical data for expelled muds and fluids is also a direct product of interaction in the water-rock-gas system that is the feeder channel of the mud volcano.*

*Key words:* mud volcanoes, chemical composition, stable isotopes, gryphon activity.

Грязевой вулканизм – это интересный геологический феномен, многие аспекты которого пока далеки от полного понимания. Грязевые вулканы являются одной из разновидностей природных флюидодинамических систем – геологических структур в недрах Земли, в которых происходит миграция на достаточно большие расстояния относительно больших объемов флюидов за сравнительно небольшие промежутки времени. Флюиды здесь понимаются в широком смысле – к ним относятся вещества, вязкость которых много меньше, чем вязкость горных пород [13]. Деятельность грязевых вулканов имеет циклический характер и в первом приближении делится на два этапа – этап кратковременных и сильных извержений и этап продолжительной грифонной деятельности, когда происходит медленное истечение флюидов на дневную поверхность через систему эруптивных аппаратов (грифонов) на теле вулкана. Очевидно, что грязевые вулканы более доступны для изучения на стадии грифонной деятельности, хотя больший интерес исследователей вызывают именно извержения. Закономерности, установленные на этой стадии, затем по возможности переносятся на деятельность вулканов в целом.

Существует ряд традиционных вопросов, касающихся геохимических аспектов разгрузки подземных флюидов в грязевых вулканах. Это вопросы об источниках твердой,

---

\* ЕРШОВ Валерий Валерьевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, НИКИТЕНКО Ольга Александровна – младший научный сотрудник, ПЕРСТНЕВА Юлия Андреевна – младший научный сотрудник, (Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск).

\*E-mail: v.ershov@imgg.ru

жидкой и газовой фаз грязевулканического вещества, а также об эволюции этого вещества при миграции в подводящих каналах грязевых вулканов. Ответы на эти вопросы помогут понять совокупность условий, которые необходимы для образования и циклической деятельности грязевых вулканов. Кроме того, грязевой вулканизм относится к опасным природным явлениям, которые необходимо учитывать при хозяйственном освоении территорий. В связи с этим большое значение имеет вопрос о разработке системы геохимических индикаторов грязевулканической активности.

По вопросам грязевого вулканизма регулярно публикуются работы зарубежных исследователей, что свидетельствует о неослабевающем интересе к данной проблематике. Публикационная активность в этой области исследований в отечественных журналах, к сожалению, не так высока. В России наземные грязевые вулканы известны на Керченском и Таманском полуостровах, а также на о-ве Сахалин.

В последнее десятилетие в Институте морской геологии и геофизики ДВО РАН последовательно развивается научное направление по изучению грязевого вулканизма и его связи с другими природными процессами. Эти исследования были неоднократно поддержаны грантами РФФИ и ДВО РАН. Проведен большой объем работ на грязевых вулканах о-ва Сахалин, по итогам которых получен ряд интересных и оригинальных результатов [1–4, 6, 9]. Основная часть этих исследований выполнена на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, который теперь, без преувеличения, один из наиболее изученных грязевых вулканов мира. В данной статье мы бы хотели подвести и обобщить итоги исследований по некоторым вопросам геохимии грязевулканических флюидов, а также обрисовать возможные перспективы дальнейших работ.

Наиболее изученной составляющей продуктов деятельности грязевых вулканов являются грязевулканические (сопочные) газы. В работах [18, 19] обобщены данные о химическом составе газов около 150 наземных грязевых вулканов мира, а также об изотопном составе углерода  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  из сопочных газов. В составе газов большинства грязевых вулканов преобладает  $\text{CH}_4$  – в некоторых вулканах его содержание достигает 99,5 об. %. Значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  находятся в диапазоне от  $-73$  до  $-30$  ‰ PDB. Средние значения (по 201 пробе)  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и содержания  $\text{CH}_4$  составляют  $-46,4$  ‰ PDB и 90,6 об. % соответственно [19]. На основе этих данных сделан вывод, что в большинстве (около 76 %) грязевых вулканов  $\text{CH}_4$  образовался в результате глубинного термогенного преобразования органического вещества. Второй по величине концентрации компонентой сопочных газов является  $\text{CO}_2$  – его максимальное содержание составляет, как правило, 15–20 об. %. Однако есть здесь и исключения, о которых будет сказано ниже. Значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  изменяются в очень широких пределах от  $-50$  до  $+35$  ‰ PDB. При этом изотопно-тяжелым считается  $\text{CO}_2$ , для которого значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  более  $+5$  ‰ PDB. Эта величина считается верхним пределом для  $\text{CO}_2$ , образующегося при разложении морских карбонатов. Показано, что для 50 % опробованных вулканов хотя бы в одной пробе сопочных газов встречается изотопно-тяжелый  $\text{CO}_2$ . В работе [18] появление изотопно-тяжелого  $\text{CO}_2$  в сопочных газах объясняется анаэробной биodeградацией нефти, наиболее интенсивно протекающей на глубинах до 2 км.

По своим изотопным и газогеохимическим характеристикам Южно-Сахалинский грязевой вулкан отличается от большинства грязевых вулканов мира. В газах данного вулкана преобладает  $\text{CO}_2$  – его концентрация составляет от 61,5 до 87 об. %. Преобладание  $\text{CO}_2$  в газах Южно-Сахалинского вулкана предположительно объяснено внедрением интрузивных тел, закартированных недалеко от грязевого вулкана [12]. При этом химический состав сопочных газов из разных грифонов вулкана статистически значимо различается. Этот факт установлен нами впервые в мировой практике в ходе газогеохимического мониторинга [2]. В то же время изотопный состав углерода в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  варьирует в узких пределах и практически одинаков для всех грифонов. Значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  составляют от  $-30,5$  до  $-26,5$  ‰ PDB, значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  – от  $-7,5$  до  $-4,0$  ‰ PDB. Грязевые вулканы с подобными изотопными и газогеохимическими характеристиками распространены только на

Тайване [16, 20]. Вулканы с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (более 20 об. %) в сопочных газах встречаются в Керченско-Таманской грязевулканической провинции, но значения изотопных параметров у них другие [18].  $\text{CH}_4$  для этих вулканов характеризуется более легким изотопным составом – преобладают значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в интервале от  $-40$  до  $-50$  ‰ PDB, тогда как  $\text{CO}_2$ , напротив, имеет более тяжелый изотопный состав – значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  достигают  $+13,5$  ‰ PDB.

Необходимо отметить, что о газовом источнике, питающем грязевой вулкан, судят по пробам так называемых свободных/спонтанных газов – газов, находящихся в свободном (газообразном) состоянии и выделяющихся на поверхность из грифонов в виде пузырей. Между тем питающие вулканы газовые залежи находятся на глубинах в несколько километров, т.е. в условиях высоких температур и давлений. Соответственно восходящая миграция сопочных газов из этих залежей на дневную поверхность представляет собой многоактный процесс дегазации-растворения. Разные газы имеют разную растворимость – в частности, растворимость  $\text{CO}_2$  примерно на порядок выше растворимости  $\text{CH}_4$ . Поэтому химический состав свободных газов в грифонах вулкана может сильно отличаться от химического состава газов в грязевулканическом резервуаре. Так, в работе [19] отмечается, что газы грязевых вулканов из разных регионов Земли содержат больше  $\text{CH}_4$  и меньше  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  (т.е. являются более «сухими»), чем газы сипов из этих же самых регионов. Авторы упомянутой работы объясняют это молекулярным фракционированием при миграции сопочных газов. Данный вопрос требует дальнейшего изучения, в том числе с помощью математического моделирования конвективно-диффузионного переноса газа в грязевулканическом канале.

Водная составляющая продуктов деятельности грязевых вулканов изучена в меньшей степени. Сопочные воды, как правило, хлоридно-натриевые или хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, слабощелочные, минерализация составляет 10–35 г/л. Нами впервые обобщены данные об изотопном составе ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) вод грязевых вулканов из разных регионов мира [5]. Установлено, что распределение частоты встречаемости значений  $\delta^{18}\text{O}$  является бимодальным с максимумами в интервалах  $(+1; +2)$  и  $(+5; +6)$  ‰ SMOW. Распределение значений  $\delta\text{D}$  по частоте встречаемости является одномодальным с максимумом в интервале  $(-15; -10)$  ‰ SMOW и имеет явно выраженную асимметрию.

Большинство всех проб обеднены дейтерием по сравнению с морской водой – только 3,5 % из них имеют значения  $\delta\text{D} > 0$  ‰ SMOW. Мы полагаем, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества являются седиментационно-погребенные воды морского происхождения, которые в дальнейшем претерпевают ряд изменений. На этапе заложения грязевулканических очагов происходит их опреснение и утяжеление по кислороду-18 при смешении с дегидратационными водами, возникающими в процессе фазовых превращений глинистых минералов – иллитизации смектита. Считается, что этот процесс играет большую роль в формировании аномально высоких пластовых давлений в очагах грязевого вулканизма [14]. Предполагается также, что обогащение сопочных вод микрокомпонентами, в частности бором, происходит в результате их десорбции из обменного комплекса глин [8]. Емкость обменного комплекса максимальна у смектита. При перекристаллизации смектита в иллит в поровое пространство выделяется значительное количество воды, обогащенной бором. Отсюда следует, что между содержанием бора и кислорода-18 должна наблюдаться положительная корреляционная связь. Обобщение и анализ литературных данных, выполненный нами в работе [5], подтверждает наши умозаключения (рис. 1). Уже на современном этапе деятельности грязевых вулканов происходит опреснение и изотопное облегчение сопочных вод при смешении с метеорными водами. По нашему мнению, комбинацией этих двух указанных процессов в большинстве случаев можно объяснить наблюдаемое многообразие данных об изотопном составе сопочных вод.

Как правило, на грязевых вулканах проводятся эпизодические – один раз в несколько лет и реже – гидрохимические опробования. Такой формат исследований не позволяет оценить границы изменчивости гидрохимических показателей и, соответственно, судить

о влиянии региональных геодинамических процессов на химический состав сопочных вод. Причем обсуждаемая изменчивость может существовать как во времени, так и в пространстве – в разных грифонах вулкана. Вопрос о временных вариациях химического состава вод грязевых вулканов п-ова Таманский рассматривался в работе [7]. Однако утверждение ее авторов о постоянстве ее величины и типа минерализации сопочных вод выглядит несколько преждевременным, поскольку в

его основе лежат результаты нескольких единичных опробований через интервалы времени в единицы и десятки лет. Оценка масштабов возможных нестабильностей химического состава сопочных вод требует постановки специальных мониторинговых наблюдений на грязевом вулкане. Такие наблюдения впервые были проведены нами в полевом сезоне 2015 г. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (рис. 2). Видно, что электропроводность сопочных вод, которая является косвенной характеристикой минерализации, различается в разных грифонах вулкана. Видно также, что сопочные воды в грифоне 2 подверглись сильному разбавлению атмосферными осадками, большое количество которых выпало в середине июля и середине августа 2015 г. Наши работы в этом направлении носят пионерный характер и требуют дальнейших более детальных исследований, в том числе с подключением данных об изотопном составе сопочных вод из разных грифонов.

Менее всего изучена твердая составляющая продуктов деятельности грязевых вулканов. Сопочная брекчия представляет собой смесь полужидкой глинистой массы с обломками разнотипных осадочных пород, оторванных из различных глубин [15].

Опубликованные данные о химическом составе сопочной брекчии очень скудны и малоинформативны в плане содержательной интерпретации. Из интересных фактов здесь можно отметить следующее. После Горнозаводского землетрясения 17(18) августа 2006 г. (магнитуда 5,6) наблюдались повышенные содержания Fe, Ca, Mg и Mn в брекчии из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана [1]. Двухнедельный мониторинг, проведенный в 2009 г. на том же вулкане в условиях спокойной сейсмической обстановки на юге о-ва Сахалин, показал, что для брекчии из разных грифонов существуют статистически значимые различия в содержании ряда элементов – в частности Fe, Ca, Mg и Mn [3]. В работе [10] наблюдали

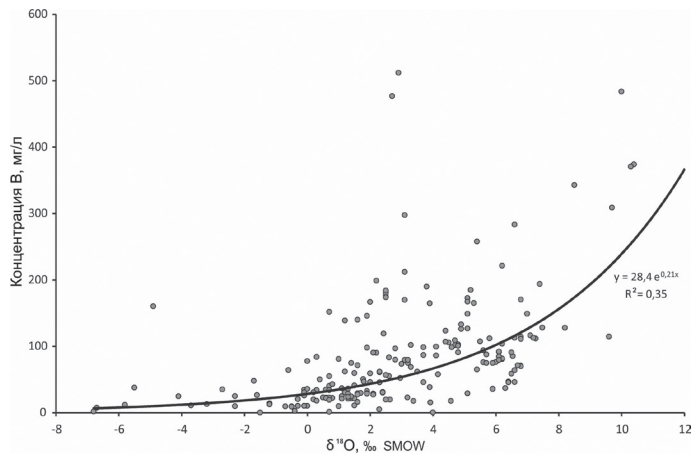


Рис. 1. Зависимость между содержанием бора и кислорода-18 в водах наземных грязевых вулканов мира (сост. на основе анализа литературных данных [5])

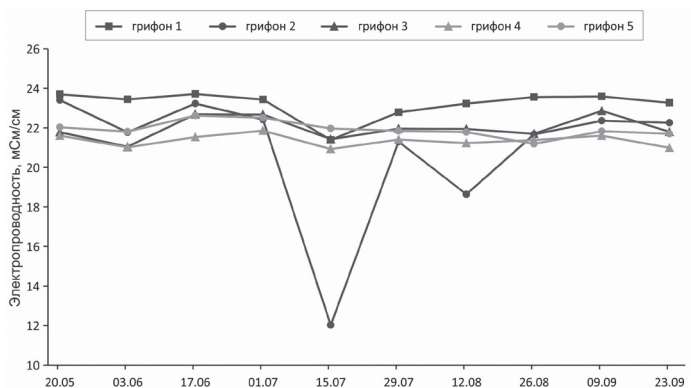


Рис. 2. Вариации удельной электрической проводимости (при 25 °С) в водах из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана в мае–сентябре 2015 г.

уменьшение содержания Fe, Ca и Mn в брекчии при активизации грифонов обсуждаемого вулкана; в работе [11] – изменение соотношения легких и тяжелых редкоземельных элементов в брекчии из активного грифона того же вулкана. Это предлагается объяснять тем, что при активизации идет подток вещества другого состава и, видимо, с другой, большей глубины.

Нами для сопочной брекчии Южно-Сахалинского грязевого вулкана выполнены исследования элементного состава разных размерных фракций, которые выделялись ситовым методом: < 50, 50–100, 100–250 и 250–500 мкм. Обнаружена четкая зависимость между содержанием неорганического углерода (IC – inorganic carbon) и содержанием двухвалентного железа, кальция и марганца (рис. 3). С увеличением размера фракции происходит согласованный рост содержания IC, Fe(II), Ca и Mn. Следовательно, более крупные фракции включают большее количество карбонатных минералов. Отметим, что в брекчии Южно-Сахалинского грязевого вулкана основными аутигенными минералами являются магнезиально-железистые карбонаты – сидероплезиты [10]. Возможно, что установленные особенности распределения карбонатов по фракциям разного размера обусловлены процессами аутигенного минералообразования, протекающими в канале грязевого вулкана. На основании полученных нами данных можно обоснованно предположить, что наблюдаемые вариации (пространственные или временные) концентраций элементов определяются гранулометрическим составом сопочной брекчии. Последний, в свою очередь, контролируется реологическими свойствами (вязкостью) брекчии и скоростью ее истечения. Известно, что для изучения выбросов магматических вулканов давно и успешно применяются различные петрохимические модули и дискриминационные диаграммы. Очевидно, что и в отношении грязевых вулканов также необходимо развивать подобные подходы. И на начальном этапе таких исследований необходимо собрать достаточный объем данных о химическом составе сопочной брекчии из грязевых вулканов разных регионов Земли.

Считается, что грязевые вулканы имеют сложную систему подводящих каналов и питающих резервуаров, залегающих на разных глубинах и приуроченных к разным стратиграфическим горизонтам. В связи с этим широкий диапазон вариаций геохимических показателей продуктов грязевулканической деятельности принято объяснять смешением вещества из разных источников. Модель смешения используется, например, в работе [17] для грязевых вулканов Тринидада и Тобаго. Наши исследования показывают, что химический состав сопочных газов, вод и брекчии из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана может довольно сильно различаться. Трудно представить, что грифоны,

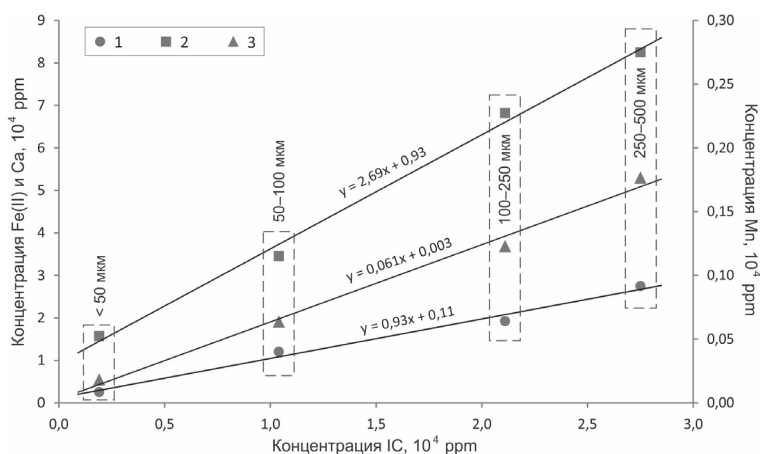


Рис. 3. Зависимость между содержанием неорганического углерода и содержанием кальция, двухвалентного железа и марганца для разных размерных фракций в брекчии Южно-Сахалинского грязевого вулкана. 1–3 – зависимость между Ca и IC (1), Fe(II) и IC (2), Mn и IC (3)



расположенные порой на расстоянии всего одного-двух метров друг от друга, питаются из разных источников и/или имеют изолированные подводящие каналы. Здесь можно говорить только о том, что глубинный подводящий канал вулкана разветвляется, подходя к дневной поверхности, и образует сеть трещин-каналов. И в некоторые из этих каналов может попасть достаточно большой объем метеорных вод, что сказывается на составе разгружающихся флюидов. Примером этому как раз служат вариации химического состава сопочных вод в грифоне 2 на Южно-Сахалинском вулкане (рис. 2). Помимо вопроса о природе множественных источников, встает вопрос о скорости поступления вещества из этих источников, поскольку некоторые вариации происходят очень быстро (в течение нескольких суток). Очевидно, что хотя бы часть наблюдаемых вариаций химического состава проще объяснять взаимодействием в системе вода–порода–газ, которой является подводящий канал грязевого вулкана. Поступление  $\text{CO}_2$  в канал вулкана способствует гидролизу вмещающих алюмосиликатных пород, при этом растворенный  $\text{CO}_2$  будет находиться в основном в форме гидрокарбонат-ионов, повышая минерализацию водного раствора. Изменение содержания  $\text{CO}_2$  в канале влияет на равновесие карбонатов, что приводит к перераспределению карбонатов между раствором и твердым осадком. Из сказанного следует, что химические составы всех трех фаз продуктов грязевулканической деятельности должны быть взаимосвязаны. Поиск таких закономерностей является предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, различные составляющие продуктов грязевулканической деятельности имеют разную степень изученности: наиболее хорошо изучены сопочные газы, наименее – сопочная брекчия. В настоящей работе по возможности обобщены современные данные о составе этих продуктов и закономерностях их формирования. Приходится констатировать, что большинство исследователей рассматривает грязевые вулканы только как пути миграции подземных флюидов. Между тем интенсивное взаимодействие вода–порода–газ в канале грязевого вулкана приводит к определенным преобразованиям грязевулканического вещества в процессе его миграции. Понимание этих процессов необходимо для корректной интерпретации геохимических данных. Затронутые вопросы пока еще далеки от решения, но их осмысление является необходимым шагом на пути к построению комплексной и взаимосогласованной геохимической модели грязевулканической деятельности. В свою очередь, на основе такой модели можно будет перейти к обоснованному решению прикладных научных задач, связанных с грязевым вулканизмом, – мониторингу и прогнозу грязевулканической активности, идентификации «спящих» грязевых вулканов и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Мельников О.А., Копанина А.В. Вариации параметров грязевулканической деятельности и их связь с сейсмичностью юга острова Сахалин // Региональная геология и металлогения. 2010. № 42. С. 49–57.
2. 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.
3. 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.
4. Ершов В.В., Левин Б.В., Мельников О.А., Доманский А.В. Проявления Невельского и Горнозаводского землетрясений 2006–2007 гг. в динамике грифонной деятельности Южно-Сахалинского газоводолитокластитового (грязевого) вулкана // Докл. АН. 2008. Т. 423, № 4. С. 533–537.
5. Ершов В.В., Никитенко О.А. Распределение стабильных изотопов кислорода и водорода в водах грязевых вулканов мира // Материалы Второй Всеросс. конф. с междунар. участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Владивосток, 6–11 сент. 2015 г. Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 386–389.
6. Ершов В.В. Характерные особенности химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана // Материалы Второй Всеросс. конф. с междунар. участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Владивосток, 6–11 сент. 2015 г. Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 257–260.

7. Киквадзе О.Е. Геохимия грязевулканических флюидов Кавказского региона: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: Геол. ин-т РАН, 2016. 23 с.
8. Лаврушин В.Ю., Корф А., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
9. Мельников О.А., Ершов В.В. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 6. С. 87–93.
10. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. и др. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о. Сахалин // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 4. С. 58–65.
11. 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.
12. Сырбу Н.С. Газогеохимические поля и их источники на о. Сахалин и в западной части Охотского моря: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: ТОИ ДВО РАН, 2015. 24 с.
13. Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. М.: Мир, 1981. 440 с.
14. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщ. 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
15. Якубов А.А., Алиев Ад.А. Грязевые вулканы. М.: Знание, 1978. 56 с.
16. Chao H.C., You C.F., Sun C.H. Gases in Taiwan mud volcanoes: Chemical composition, methane carbon isotopes, and gas fluxes // Appl. Geochem. 2010. Vol. 25. P. 428–436.
17. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. P. 1023–1038.
18. Etiope G., Feyzullayev A., Milkov A.V. et al. Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes // Mar. Petroleum Geology. 2009. Vol. 26. P. 1692–1703.
19. Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C.L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin // Mar. Petroleum Geology. 2009. Vol. 26. P. 333–344.
20. Sun C.H., Chang S.C., Kuo C.L. et al. Origins of Taiwan's mud volcanoes: Evidence from geochemistry // J. Asian Earth Sci. 2010. Vol. 37. P. 105–116.