

УДК 556.314 + 550.42

DOI 10.23683/0321-3005-2017-4-1-110-120

## ИЗОТОПНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОПРОБОВАНИЯ 2009 И 2010 ГОДОВ)\*

© 2017 г. В.В. Ершов<sup>1</sup>, О.А. Никитенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия

### ISOTOPIC AND CHEMICAL COMPOSITION OF WATERS OF THE YUZHNO-SAKHALINSK MUD VOLCANO (SAMPLING IN 2009 AND 2010)

V.V. Ershov<sup>1</sup>, O.A. Nikitenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

Ершов Валерий Валерьевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки, 1б, г. Южно-Сахалинск, 693022, Россия, e-mail: valery\_ershov@mail.ru

Valery V. Ershov - Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher, Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Nauki St., 1b, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia, e-mail: valery\_ershov@mail.ru

Никитенко Ольга Александровна – младший научный сотрудник, Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки, 1б, г. Южно-Сахалинск, 693022, Россия, e-mail: nikitenko.olga@list.ru

Olga A. Nikitenko - Junior Researcher, Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Nauki St., 1b, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia, e-mail: nikitenko.olga@list.ru

Выполнены определения изотопного и химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Отбор проб проводился в 2009 и 2010 гг. на этапе грифонной деятельности вулкана. Установлено, что грязевулканические воды относятся к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу, общая минерализация составляет 16–23 г/л. По гидрохимическим геотермометрам получены оценки температуры формирования грязевулканических вод. С учетом этих оценок полагается, что питающие вулкан водоносные пласты залегают на глубине 3 км и более. Изотопные характеристики грязевулканических вод ( $\delta^{18}\text{O} \sim +5 \text{‰}$ ,  $\delta\text{D} \sim -20 \text{‰}$ ) свидетельствуют о незначительном вкладе метеорных вод в водном питании вулкана. Предложена гипотеза о том, что химический состав грязевулканических вод во многом определяется поступлением в канал вулкана грязевулканических газов, в составе которых преобладает диоксид углерода. Обсуждаются также гипотезы формирования изотопного состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. При этом первоначальным источником водной фазы грязевулканического вещества считаются погребенные морские воды.

**Ключевые слова:** грязевой вулкан, подземные воды, изотопный состав, гидрогеохимия, гидрохимические геотермометры, остров Сахалин.

We determined the isotopic and chemical composition of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano waters. Sampling was conducted in 2009 and 2010 at stage of the gryphon-salse activity of the volcano. It is established that mud volcanic waters belong to the hydrocarbonate-chloride-sodium type, total mineralization is 16-23 g/l. We estimate formation temperature of the mud volcanic waters according to hydrochemical geothermometers. Based on this estimates it is assumed that aquifers lie at the depth of 3 km and more, which feed the mud volcano. The isotopic characteristics of mud volcanic waters ( $\delta^{18}\text{O} \sim +5 \text{‰}$ ,  $\delta\text{D} \sim -20 \text{‰}$ ) indicate minor contribution of meteoric waters in the water supply of the volcano. A hypothesis is proposed that the chemical composition of mud volcanic waters is largely determined by the entry of mud volcanic gases (carbon dioxide predominates) into volcano channel. The hypotheses of formation of the isotope composition of the waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano are also discussed. The original source of the aqueous phase of the mud volcanic substance is buried seawater.

**Keywords:** mud volcano, underground water, isotopic composition, hydrogeochemistry, hydrochemical geothermometers, Sakhalin Island.

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-01768).

## Введение

Для восточной окраины России характерно наличие разнообразных типов минеральных и термальных вод. В большинстве своем закономерности их распространения, химический состав и условия формирования достаточно хорошо изучены [1, 2]. Между тем на Дальнем Востоке России – на острове Сахалин – имеются также такие интересные природные объекты, как грязевые вулканы. Гидрогеохимические исследования этих объектов до последнего времени практически не проводились. Немногочисленные литературные данные по этому вопросу относятся в основном к 50–70-м гг. XX в. В последние годы Институтом морской геологии и геофизики ДВО РАН (главным образом на базе центра коллективного пользования) проводятся детальные исследования по этой проблематике, некоторые результаты которых уже докладывались нами на всероссийской научной конференции [3].

Грязевые вулканы интенсивно выносят из земных недр на дневную поверхность углеродсодержащие газы и разжиженные осадочные породы – сопочную брекчию. В деятельности вулканов можно выделить две стадии: кратковременную (несколько часов или дней) стадию бурного извержения и гораздо более длительную (единицы и десятки лет) грифонную стадию. При извержении за небольшой промежуток времени вулканом выбрасываются большие объемы сопочной брекчии (порядка  $10^3$ – $10^5$  м<sup>3</sup>) и подземных газов (часто с возгоранием). В связи с этим грязевой вулканизм относится к опасным геологическим процессам, которые необходимо учитывать при строительстве и эксплуатации инженерных сооружений. В грифонную стадию происходит постоянное выделение в относительно небольших количествах сопочной брекчии и газов из грифонов – эруптивных аппаратов на теле грязевого вулкана. Отметим, что, кроме острова Сахалин, грязевые вулканы на территории России встречаются только в Керченско-Таманском регионе. Наиболее же яркое проявление грязевой вулканизм получил в восточной части Азербайджана и прилегающей акватории Каспийского моря. По количеству и разнообразию грязевых вулканов этот регион не имеет себе равных в мире. Основные закономерности распространения, а также общие сведения об их морфогенетической типизации, строении и механизме деятельности достаточно подробно описаны в работах [4–6].

На острове Сахалин выделяют четыре участка проявления наземного грязевого вулканизма [7]. Одним из наиболее крупных и активных вулканов

является Южно-Сахалинский грязевой вулкан, который и был объектом наших исследований. В августе 2009 г. и сентябре 2010 г. был выполнен отбор проб воды, изливающейся из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана, на изотопный и химический анализ соответственно (рис. 1). На изотопный анализ отбирались также пробы воды из родника, расположенного у подножия вулкана.

Цель данной работы – охарактеризовать изотопный и химический состав опробованных вод, разгружаемых Южно-Сахалинским грязевым вулканом на стадии грифонной деятельности, и сделать обоснованные суждения об условиях формирования грязевулканических вод.

## Объект исследования

Южно-Сахалинский грязевой вулкан находится в поле распространения мощной (около 3 км) высокопластичной алевролитово-аргиллитовой верхнемеловой толщи – быковской свиты [8]. Эта свита считается основным источником твердой фазы продуктов грязевого вулканизма. Вулкан приурочен к субмеридиональному Центрально-Сахалинскому (Тынь-Поронайскому) взбросонадвигу, который является одной из самых крупных и известных дизъюнктивных дислокаций острова Сахалин. По взбросонадвигу с запада на восток меловые отложения взброшены или надвинуты на палеоген-неогеновые отложения. Амплитуда взбросонадвиги достигает многих сотен метров. Плоскость сместителя наклонена на запад под разным углом – от 20 до 80°. О генетической связи вулкана с Центрально-Сахалинским разломом свидетельствует и тот факт, что по расположению большинство грифонов вулкана образует полосу длиной около 300 м и шириной около 50 м, ориентированную по простиранию разлома (рис. 1). В пределах этой полосы, исходя из пространственного расположения и морфологии грифонов, выделяют несколько самостоятельных групп грифонов. Общее число грифонов на вулкане остается практически неизменным из года в год и составляет 50–70. Температура водогрязевой смеси в грифонах определяется в основном температурой воздуха. Соответственно, значения температуры в грифонах при отборе проб были близки к значениям температуры воздуха (15–25 °С). Извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана происходят довольно часто. Сильные извержения вулкана зафиксированы в 1959, 1979 и 2001 гг. Одно относительно слабое извержение произошло в промежутке времени между 1994 и 1996 гг., а другое – в начале 2011 г.

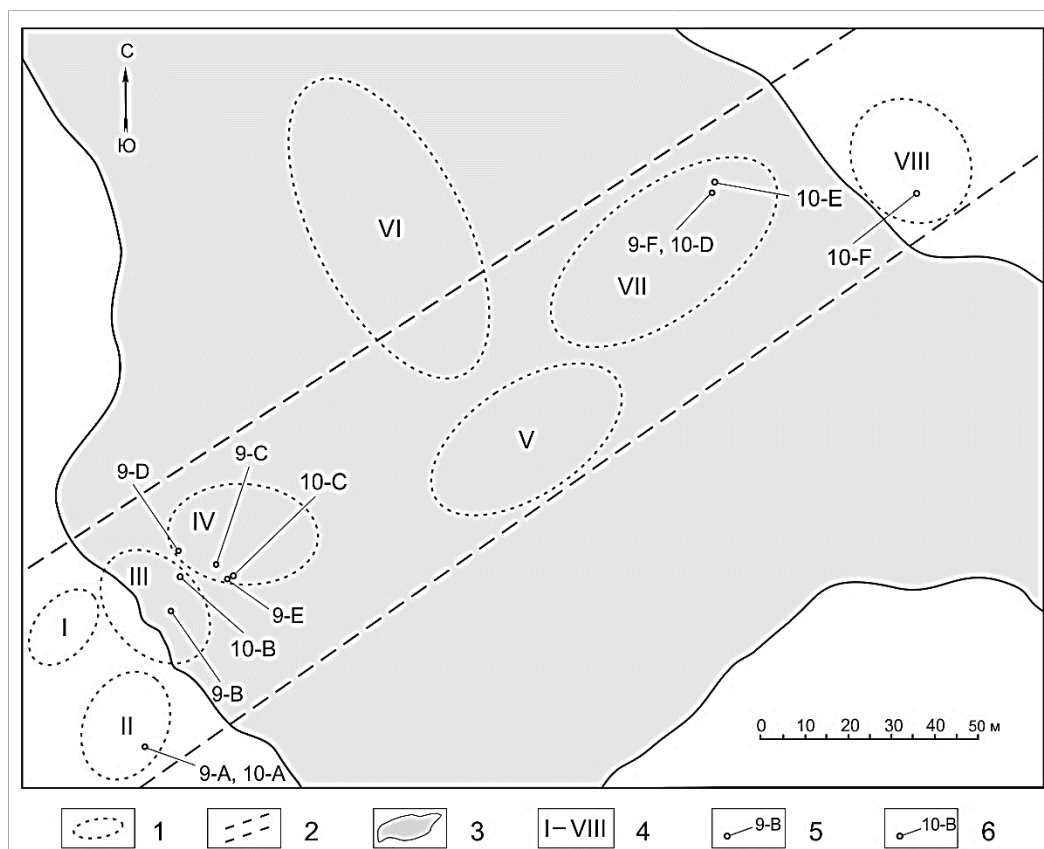


Рис. 1. Карта-схема Южно-Сахалинского грязевого вулкана: 1 – группы грифонов; 2 – линии, ограничивающие зону распространения грифонов на вулкане; 3 – границы грязевого поля от последнего (на момент отбора проб) извержения вулкана; 4 – номер грифоновой группы; 5 – грифоны, из которых в 2009 г. производился отбор проб воды на изотопный анализ; 6 – грифоны, из которых в 2010 г. производился отбор проб воды на химический анализ / Fig. 1. Schematic map of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano: 1 - groups of gryphons; 2 - lines bounding the area where there is gryphons; 3 - boundaries of the mud field formed after the volcanic eruption in 2001; 4 - number for group of gryphons; 5 - gryphons of which in 2009 was sampled water for isotope analysis; 6 - gryphons of which in 2010 was sampled water for chemical analysis

### Методы исследования

Химический анализ грязевулканических вод проводился в Межведомственном центре аналитического контроля состояния окружающей среды при Дальневосточном федеральном университете (г. Владивосток). Непосредственно перед химическим анализом пробы с помощью бумажных и мембранных (0,45 мкм) фильтров очищались от грязевой взвеси. Концентрация макро- и микроэлементов определялась на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 («Шимадзу», Япония). Концентрация  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  определялась с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» («Люмэкс», Россия). Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  определялась титриметрическим методом. Содержание неорганического углерода (IC – inorganic carbon) в пробах определялось на анализаторе углерода ТОС-L («Шимадзу», Япония).

Концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  определялась расчетным методом в предположении равновесия всех ионов в растворе из уравнения второй ступени диссоциации угольной кислоты, используя значение константы диссоциации при температуре 25 °C [9]. Коэффициенты активности ионов, необходимые при этих расчетах, определялись по формуле Дэвиса [10].

Изотопные отношения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  и D/H в водных пробах определялись в лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток) на масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253. Подготовка проб для изотопного анализа осуществлялась двумя способами. Одни пробы хранились и перевозились в аналитическую лабораторию в виде водогрязевой смеси, фильтрация проводилась в самой лаборатории уже непосредственно перед анализом. Другие пробы сразу отфильтровывались от грязевой взвеси, после чего фильтрат в герметичных контейнерах хранился и транспортировался в аналитическую лабораторию.

**Результаты исследования  
и их обсуждение**

Таблица 1

**Химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана по литературным данным, мг/л / Chemical composition of waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano from published data, mg/l**

Проба	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Источ-ник
Ю-1	–	–	–	4680	136,3	45,0	3370	5,8	7240	[11]
Ю-2	–	–	–	6370	140,0	70,0	4250	21,4	10330	[11]
Ю-3	–	–	–	8362	165,9	15,6	5020	55,9	9967	[12]
Ю-4	–	–	–	2241	5,8	7,8	1532	164,0	2306	[12]
Ю-5	8,0	5608	80,0	–	48,0	240,0	4042	116,0	9333	[13]
Проба	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	HBO <sub>2</sub>	B	I <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	As	ОМ, г/л	Источ-ник
Ю-1	–	–	897	–	–	–	–	–	15	[11]
Ю-2	–	–	1131	–	–	–	–	–	21	[11]
Ю-3	2133	65,0	–	–	–	–	–	–	26	[12]
Ю-4	408	21,9	283	–	–	–	–	–	7	[12]
Ю-5	–	13,3	–	238	4,5	10,8	2,20	0,06	20	[13]

До настоящего времени химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана был изучен слабо. В публикациях 50–70-х гг. XX в. изложены результаты химического анализа всего для пяти проб грязевулканических вод [11–13]. При этом имеющиеся данные отражают в основном макрокомпонентный состав. Полученные результаты имеют довольно большой разброс значений – как для общей минерализации, так и для многих из определяемых показателей (табл. 1).

Очевидно, что для уточнения химического состава грязевулканических вод были необходимы дополнительные исследования. Полученные нами результаты (табл. 2) в целом согласуются с результатами наших предшественников. Видно, что воды из всех грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана имеют схожий химический состав и относятся к одному и тому же гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу. Данные о значениях некоторых гидрохимических показателей были получены разными методами – атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (Na, Mg, Ca, K, Li, S) и капиллярного электрофореза (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Эти данные хорошо согласуются между собой, значения коэффициентов корреляции между ними в основном 0,95 и выше. Этот факт свидетельствует о надежности полученных нами гидрохимических данных.

Есть сведения, что грифоны в пределах одного и того же вулкана могут выносить на поверхность воды различного состава [14]. Это объясняется залеганием корней грифонов на разных глубинах в нижних структурных этажах, т.е. наличием нескольких разных подводящих каналов и питающих резервуаров в пределах одного грязевого вулкана. Следовательно, в силу схожести химического состава вод из разных грифонов можно говорить о том, что воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана выносятся только из одного питающего резервуара.

Обращает на себя внимание высокая концентрация гидрокарбонат-ионов, которая существенно выше, чем в подавляющем большинстве минеральных и термальных источников Дальнего Востока России [1, 2]. Она также больше, чем в других грязевых вулканах на территории бывшего СССР [13]. При этом содержание гидрокарбонат-ионов по сути

**Примечание.** ОМ – общая минерализация.

определялось нами двумя независимыми методами и при необходимости корректировалось. Остановимся на этом моменте подробнее.

Методика определения содержания гидрокарбонат-ионов в водах различных типов основана на измерении величины щелочности [15]. При этом различают три формы щелочности – свободную, карбонатную и общую. Свободная щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы до pH = 8,3. Карбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) и определяется количеством кислоты, необходимой для перевода карбонатов и гидрокарбонатов в угольную кислоту (pH = 4,5). Общая щелочность характеризует общее содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот и гидроксильных ионов, титруемых сильной кислотой. Карбонатную щелочность приближенно принимают равной общей щелочности. Содержание гидрокарбонат-ионов определяется по разнице между общей и свободной щелочностью.

Учитывая сказанное, полезно сопоставить между собой суммарную концентрацию углерода, находящегося в гидрокарбонат- и карбонат-ионах, с содержанием неорганического углерода в пробах. Такое сравнение показывает, что концентрация углерода из гидрокарбонат- и карбонат-ионов завышена в среднем на 439 ppm (рис. 2а). Для слабощелочных и нейтральных вод свободная щелочность равна нулю. Соответственно, содержание гидрокарбонат-ионов будет определяться только величиной общей щелочности.

Таблица 2

**Химический состав вод из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (опробование 2010 г.)  
/ Chemical composition of waters from gryphons of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano (sampling 2010)**

Грифон	pH	IC, ppm	Na	Na <sup>+</sup>	Mg	Mg <sup>2+</sup>	Ca	Ca <sup>2+</sup>	K	K <sup>+</sup>	Li	Li <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S
			мг/л														
10-A	8,5	2495	6150	5980	307	272	61	70	61	55	8,1	6,9	12375	515	3680	22,0	8,6
10-B	9,1	2450	5650	5360	276	269	65	75	58	49	7,4	6,5	10035	1665	3470	5,5	2,7
10-C	9,2	2260	5400	5480	252	233	72	84	65	56	7,4	6,8	8990	1875	3460	14,5	6,5
10-D	9,0	1640	4310	4350	165	162	71	84	48	51	6,4	5,9	7770	980	3590	12,0	5,6
10-E	9,2	1615	4470	4260	171	167	84	100	57	52	6,8	5,9	6085	1205	3600	17,0	8,4
10-F	8,9	1990	4850	5040	210	200	81	96	55	50	6,0	5,5	9590	985	3530	3,4	2,3

Грифон	Ba	Si	Sr	Fe	Zr	Al	P	As	Cu	Mo	Mn	Tl	Ti	V	Ag	Y	OM
	мг/л			мкг/л													
10-A	5,3	6,5	3,3	210	125	80	19	10	12	7,7	5,5	1,3	2,8	4,6	1,6	0,72	23,2
10-B	7,3	5,3	3,2	710	140	46	70	12	14	5,2	2,0	4,1	3,5	2,5	1,6	0,58	21,3
10-C	6,9	5,6	3,0	985	120	42	75	15	11	7,0	5,2	2,9	2,7	2,6	1,7	0,64	20,2
10-D	2,9	5,8	2,8	535	45	33	22	18	10	6,1	2,7	3,2	2,6	1,4	1,7	0,61	17,0
10-E	2,8	6,0	2,9	530	44	58	50	10	11	6,2	4,4	3,0	1,9	1,3	1,8	0,73	15,8
10-F	7,4	6,3	3,2	710	69	29	43	11	11	5,1	8,5	3,5	2,5	1,8	1,6	0,62	19,4

**Примечание.** Содержание Ni и Zn для всех проб составляет менее 10 мкг/л, Se и Co – менее 4 мкг/л, Sb – менее 3 мкг/л, Pb – менее 2 мкг/л, Cr – менее 0,5 мкг/л, La – менее 0,2 мкг/л, Cd – менее 0,1 мкг/л, Be и Yb – менее 0,05 мкг/л; OM – общая минерализация.

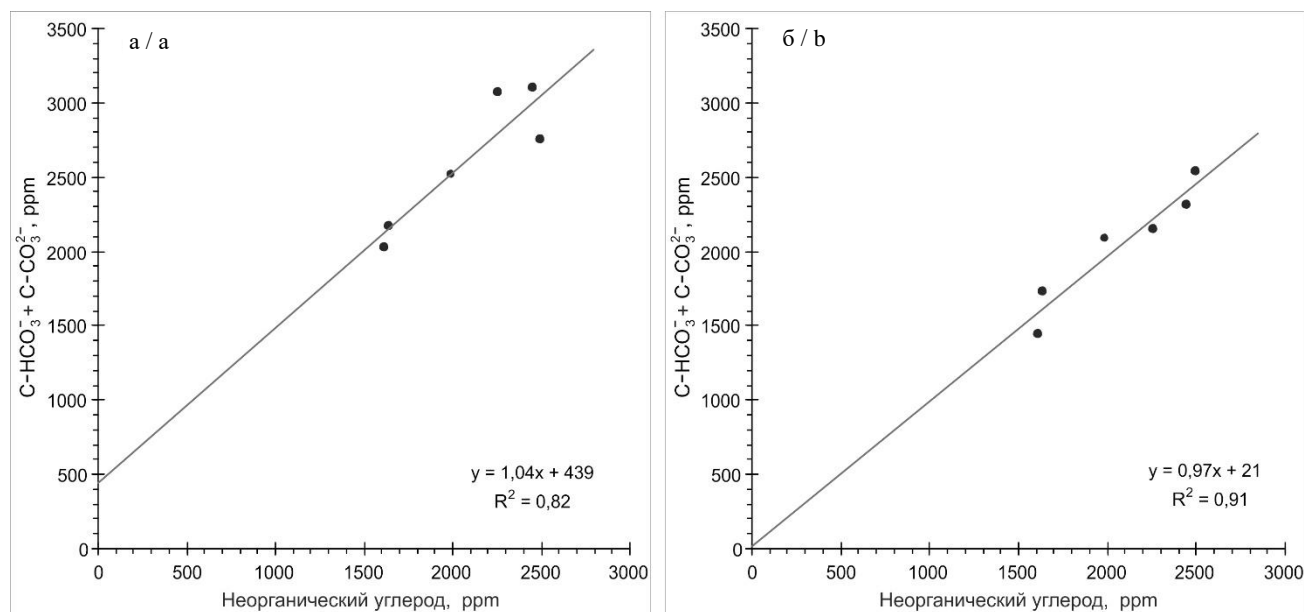


Рис. 2. Соотношение между суммарной концентрацией углерода, находящегося в HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, и содержанием неорганического углерода (IC): а – без коррекции; б – скорректированные значения (пояснения в тексте)  
/ Fig. 2. The relationship between the total carbon concentration in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and the concentration of inorganic carbon: a - without correction; b - corrected values

В наших пробах определения pH и концентрации гидрокарбонат-ионов проводились отдельно друг от друга. Поэтому при титровании не учитывалось, что для всех исследуемых проб pH > 8,3 и часть кислоты пошла также на нейтрализацию свободной щелочности. В связи с этим содержание гидрокарбонат-ионов должно быть скорректировано. Зная величину общей щелочности и pH

пробы, а также предполагая равновесие гидрокарбонат- и карбонат-ионов в растворе, мы пересчитали концентрации этих анионов. Видно, что скорректированные значения хорошо согласуются с данными по содержанию неорганического углерода (рис. 2б). При этом несколько увеличился и коэффициент детерминации R<sup>2</sup> для соответствующей линейной регрессии.

Воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана также богаты литием, содержание которого здесь гораздо выше, чем в большинстве минеральных и термальных водах Дальнего Востока России. Только в некоторых гидротермах Камчатки (Мутновский гидротермальный район, Узон-Гейзерная гидротермальная система, Налычевская долина) и Курильских островов (вулканы Баранского и Менделеева) встречаются сопоставимые концентрации лития – несколько мг/л [1, 2, 16]. Возможны различные объяснения таких высоких концентраций лития. В работе [16] говорится о том, что высокие концентрации редких щелочей (лития, рубидия, цезия) присутствуют ювенильным (мантийным) водам. Между тем высокое содержание лития характерно и для вод грязевых вулканов Грузии и Керченско-Таманского региона [17, 18]. В работах [17, 19] говорится о том, что обогащение подземных вод микрокомпонентами (литием, рубидием, цезием и др.) может происходить в процессе литогенеза осадочных отложений. В этом случае поступление лития в грязевулканические воды объясняется как результат десорбции этого элемента из обменного комплекса глин и/или трансформации глинистых минералов (иллитизации смектита) при высоких температурах. Так или иначе, можно считать, что повышенное содержание лития – это специфический признак грязевулканических вод, который может быть использован для идентификации таких вод. Возможно также, что вариации концентрации лития в грязевулканических водах могут отражать степень активности грязевых вулканов.

Для вод многих грязевых вулканов мира характерна сильная положительная линейная корреляция между концентрациями  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  [20–22]. При этом отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  в этих водах близко к аналогичному показателю для морской воды – 0,55 для весообъемных единиц концентрации. Указанная связь между  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  считается одним из признаков того, что основным источником вод грязевых вулканов являются морские воды, захороненные в порах осадочных отложений. Для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана подобной связи не обнаруживается. Коэффициент линейной корреляции Пирсона между концентрациями  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , как и коэффициент ранговой корреляции Спирмена, имеет значение, близкое к нулю. Возможно, что отсутствие такой корреляции для анализируемой выборки является следствием ее малого объема. Однако в любом случае отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана существенно больше, чем для морской воды. Значения этого показателя находятся в диапазоне от 1,2 до 1,6 (в весообъемных единицах концентрации) и зависят от суммарной концентрации ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) – коэффициент линейной корреляции Пирсона равен 0,95

(рис. 3). Экстраполируя эту зависимость в область нулевой суммарной концентрации ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ), получаем, что отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  будет равно 0,51, т.е. близким к значению аналогичного показателя для морской воды. Заметим, что тесную положительную корреляционную связь с показателем ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) имеют также концентрации магния, стронция, ванадия, циркония, меди.

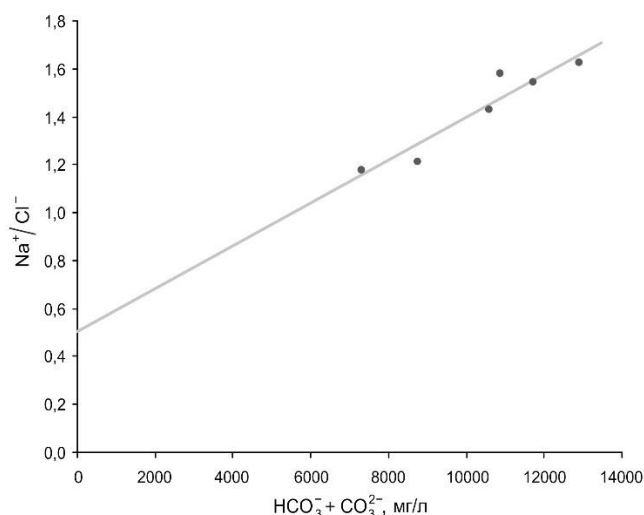


Рис. 3. Зависимость между отношением  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  и суммарной концентрацией гидрокарбонат- и карбонат-ионов для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана / Fig. 3. Correlation between ratio  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  and total concentration  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  for waters from gryphons of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano

Изотопные определения показывают, что результаты для образцов с различными способами пробоподготовки не имеют существенных различий (табл. 3).

Таблица 3

**Изотопный состав ( $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$ , ‰ SMOW) вод из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и близлежащего родника (опробование 2009 г.) / Isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$ , ‰ SMOW) of waters from gryphons of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano and nearby spring (sampling 2009)**

Место отбора	«Нефильтрованные»		«Отфильтрованные»	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
9-А	+5,0	-20,3	+4,4	-19,0
9-В	+5,0	-21,6	–	–
9-С	+4,9	-19,6	+5,5	-16,6
9-Д	+5,3	-17,2	+5,3	-19,7
9-Е	+3,0	-24,2	+3,1	-23,9
9-Ф	+5,5	-17,4	+5,5	-17,0
Родник	-11,4	-81,7	-11,6	-81,0

Видно также, что на диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  фигуративные точки для грязевулканических вод лежат далеко в стороне от линии метеорных вод Крейга

(рис. 4). Фигуративные точки для родника, напротив, хорошо на нее ложатся. Следовательно, метеорные воды не принимают существенного участия в питании Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Фигуративные точки для грязевулканических вод имеют четко выраженный линейный тренд (коэффициент корреляции равен 0,88). Указанный тренд обусловлен, вероятно, смешением грязевулканических вод с метеорными водами на современном этапе деятельности вулкана. При этом доля метеорных вод составляет не более 15–20 %. Отметим, что подобный линейный тренд описан в работе [23] для вод грязевых вулканов Таманского полуострова.

При этом утяжеление изотопного состава грязевулканических вод объясняется приближением к горному сооружению Большого Кавказа. Видно, что сахалинский и таманский тренды практически идентичны (рис. 4), хотя в нашем случае все пробы отобраны на одном и том же вулкане. Следовательно, возможно альтернативное объяснение линейного тренда и для вод грязевых вулканов Таманского полуострова.

Для оценки термодинамических условий формирования вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана были использованы различные гидрохимические геотермометры (Na-K, K-Mg, Li-Mg и Na-Li) – зависимости, связывающие концентрации компонентов химического состава и температуру подземных вод [24]. Применение того или иного геотермометра имеет свою специфику и зависит от состава водовмещающих пород. Поэтому результаты расчетов по разным геотермометрам будут различаться. Полученные нами оценки температуры находятся в основном в диапазоне от 70 до 110 °С. Необходимо также учитывать, что при медленном подъеме с глубины водных растворов геотермометры занижают оценки температуры. С помощью численного моделирования это показано в работе [25] для Na-K-геотермометра. Поскольку для грязевых вулканов характерны низкие дебиты водогазовой смеси (еди-

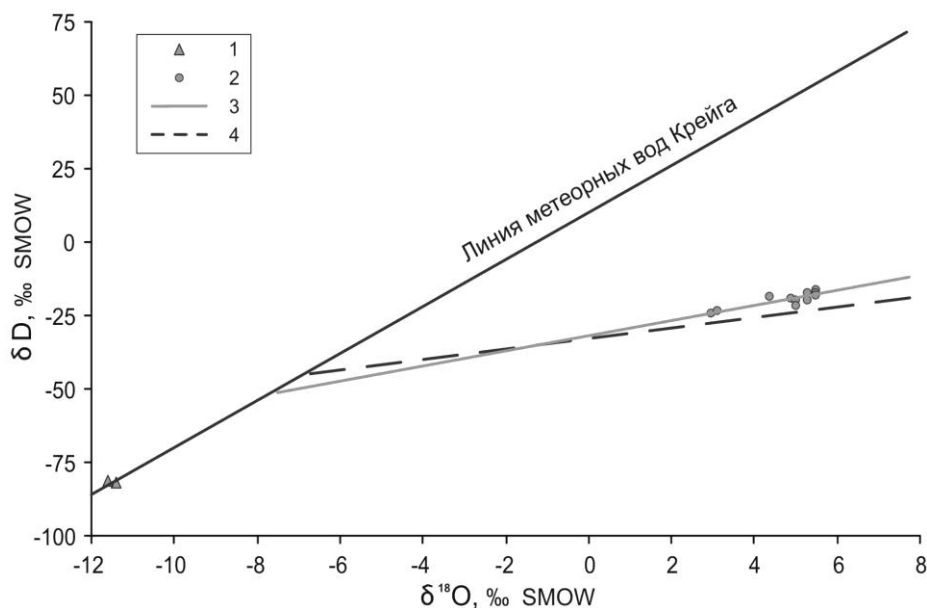


Рис. 4. Изотопный состав опробованных вод: 1 – родник у подножия Южно-Сахалинского грязевого вулкана; 2 – воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана; 3 – линейный тренд для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана; 4 – линейный тренд для грязевулканических вод Таманского полуострова из работы [23] / Fig. 4. Isotopic composition of water samples: 1 – spring near the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano; 2 – waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano; 3 – linear trend for waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano; 4 – linear trend for waters of mud volcanoes of the Taman Peninsula (published in the article [23])

ницы и десятки литров в сутки), то нам следует ожидать занижения температуры как минимум на несколько десятков градусов. Средний геотермический градиент в южной части острова Сахалин, вычисленный нами по данным работы [26], составляет около 40 °С/км. Тогда температурный диапазон от 70 до 110 °С соответствует глубине от 1,8 до 2,8 км. Учитывая вышесказанные соображения о занижении температурных оценок, можно полагать, что Южно-Сахалинский грязевой вулкан питается водами с глубины 3 км и более. Оценки температуры генерации грязевулканических вод можно сделать также и по изотопным данным. В работе [19] на примере подземных вод Северного Кавказа получены зависимости для  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  от температуры. Используя полученные уравнения (в варианте без разделения по литологии коллектора), для обсуждаемого вулкана получаем температурный диапазон 140–170 °С. В пересчете на геотермический градиент это соответствует глубине около 4 км.

Попытаемся объяснить закономерности изотопного и химического состава Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Будем исходить из предположения, что грязевулканические воды трансформировались из захороненных при седиментации морских вод. Состав пород питающей вулкан быковской свиты указывает на морские условия накопления

осадков с обмелением бассейна в середине быковского времени и привнесом более грубозернистого терригенного материала [27]. В работе [28] также говорится о том, что углеводороды, обнаруженные в грязевых вулканах Сахалина, образовались из органического вещества морского генезиса. Исходя из изотопного состава углерода  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в грязевулканических газах, значения температуры газогенерации находятся в диапазоне от 320 до 350 °C [29]. Для юга острова Сахалин это соответствует глубине 8–9 км. Находящийся на больших глубинах  $\text{CO}_2$  имеет высокое парциальное давление и, следовательно, согласно закону Генри в большом количестве растворяется в грязевулканических водах. Это способствует интенсивному гидролизу вмещающих алюмосиликатных пород (например, альбита) и приводит, в частности, к поступлению дополнительного количества натрия в водный раствор. В итоге в грязевулканических водах происходит согласованное повышение концентрации натрия и гидрокарбонатов. На этапе заложения грязевулканического очага седиментационные воды (изначально морского генезиса) опресняются, обогащаются кислородом-18 и обедняются дейтерием. Этот процесс может протекать по двум путям (рис. 5). В первом варианте полагаем, что на стадии континентального развития донных осадков погребенные морские воды частично замещаются поверхностными водами [30]. После чего эти воды при взаимодействии с водовмещающими породами в условиях повышенных температур претерпевают положительный кислородный сдвиг. Во втором варианте полагаем, что погребенные морские воды разбавляются относительно пресными дегидратационными водами, образующимися при фазовых превращениях глинистых минералов (иллитизации смектита). Такой механизм рассматривается в работе [23] при объяснении изотопного состава вод грязевых вулканов Грузии и Таманского полуострова. И уже на современном этапе

деятельности вулкана происходит смешение грязевулканических и метеорных вод, чему соответствует указанный выше линейный тренд на диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$ .

### Заключение

Воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана представляют собой слабосолёные воды гидрокарбонатно-натриевого типа. При этом грязевулканические воды в разных грифонах вулкана имеют сходный химический состав. Это позволяет говорить о том, что все грифоны вулкана имеют один и тот же источник водного питания. Грязевулканические воды богаты гидрокарбонатами, литием, имеют повышенные значения отношения  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  по сравнению с морской водой. С учетом температурных оценок, полученных по разным гидрохимическим геотермометрам, можно полагать, что грязевулканические воды выносятся с глубины 3 км и более. Предполагается, что основным фактором метаморфизма грязевулканических вод является поступление  $\text{CO}_2$  из питающей грязевой вулкан глубинной газовой

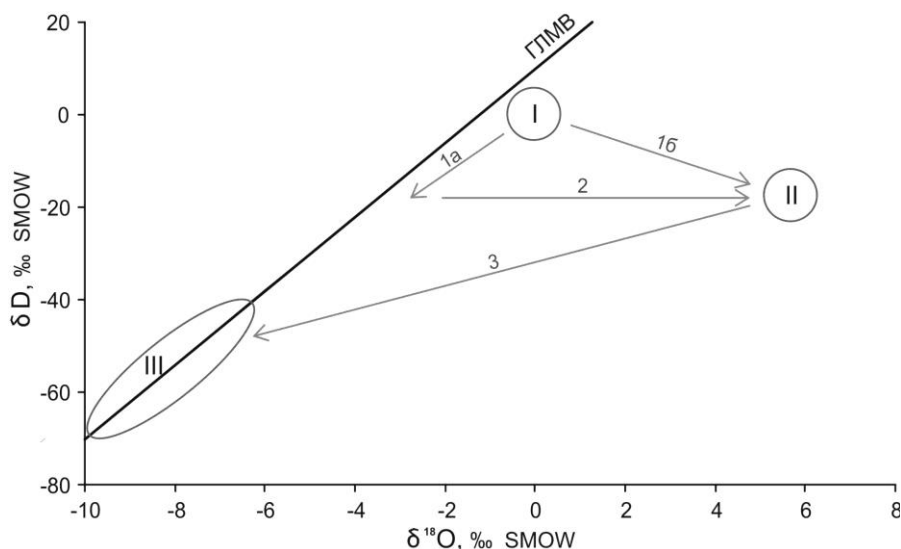


Рис. 5. Эволюция изотопного состава подземных вод в процессе формирования и деятельности Южно-Сахалинского грязевого вулкана: I – поле изотопного состава морских вод; II – поле изотопного состава грязевулканических вод; III – поле изотопного состава метеорных вод; 1a – процесс разбавления погребенных морских вод поверхностными водами на стадии континентального развития донных осадков; 1b – процесс разбавления погребенных морских вод дегидратационными водами; 2 – процесс изотопного обмена по кислороду-18 с водовмещающими породами; 3 – разбавление грязевулканических вод метеорными водами на современном этапе деятельности вулкана / Fig. 5. Evolution of isotopic composition of underground waters during formation and activity of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano: I - isotopic composition of seawaters; II - isotopic composition of mud volcanic waters; III - isotopic composition of surface waters; 1a - dilution of fossil seawaters with surface waters after marine regression; 1b - dilution of fossil seawaters with waters produced during the dehydration of clay minerals; 2 - isotopic exchange of oxygen-18 with enclosing rocks; 3 - dilution of mud volcanic waters with surface waters at stage of the modern activity of the mud volcano



залежи. Большое количество растворенного  $\text{CO}_2$  способствует интенсивному гидролизу водовмещающих пород, что приводит к дополнительному поступлению в водный раствор ряда макро- и микроэлементов. Предполагается также, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества для рассматриваемого вулкана являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса. Изотопный состав грязевулканических вод является результатом наложения нескольких возможных процессов, протекающих на разных этапах деятельности вулкана: смешения с метеорными и дегидратационными водами, изотопного обмена по кислороду-18 с водовмещающими породами.

### Литература

1. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток : Дальнаука, 2003. 216 с.
2. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П., Шевко А.Я., Панин Г.Л., Ельцов И.Н., Жарков Р.В., Котенко Т.А., Бортникова С.П., Маништейн Ю.А., Котенко Л.В., Козлов Д.Н., Абросимова Н.А., Карин Ю.Г., Поспеева Е.В., Казанский Л.Ю. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. Новосибирск : ИНГГ СО РАН, 2013. 282 с.
3. Еришов В.В. Характерные особенности химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами : материалы II Всерос. конф. с междунар. участием. Владивосток : Дальнаука, 2015. С. 257–260.
4. Kopf A.J. Significance of mud volcanism // *Reviews of Geophysics*. 2002. Vol. 40. P. 1–52.
5. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27.
6. Mazzini A., Etiopie G. Mud volcanism: An updated review // *Earth-Science Reviews*. 2017. Vol. 168. P. 81–112.
7. Мельников О.А., Еришов В.В. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований // *Вестн. ДВО РАН*. 2010. № 6. С. 87–93.
8. Мельников О.А. Структура и геодинамика Хоккайдо-Сахалинской складчатой области. М. : Наука, 1987. 95 с.
9. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М. : Мир, 1968. 368 с.
10. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М. : Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
11. Чернышевская З.А. О грязевых вулканах в южной части Сахалина // *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. 1958. Вып. 6. С. 118–130.
12. Шилов В.Н., Захарова М.А., Ильев А.Я., Подзоров А.В. Извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана весной 1959 г. // *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. 1961. Вып. 10. С. 83–99.
13. Лагунова И.А., Гемп С.Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // *Советская геология*. 1978. № 8. С. 108–124.
14. Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А., Бабазаде А.Д., Велиев М.М., Гаджиев Я.А., Гусейнзаде И.Г., Кабулова А.Я., Кастрюлин Н.С., Матанов Ф.А., Мустафаев М.Г., Рахманов Р.Р., Сафарова О.Б., Сеидов А.Г. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку : Элм, 1980. 167 с.
15. РД 52.24.493-2006. Массовая концентрация гидроркарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод : методика выполнения измерений титриметрическим методом. Ростов н/Д. : Росгидромет, 2006. 42 с.
16. Арсанова Г.И. Происхождение термальных вод вулканических областей // *Вулканология и сейсмология*. 2014. № 6. С. 44–58.
17. Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // *Литология и полезные ископаемые*. 2003. № 2. С. 147–182.
18. Еришов 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.
19. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М. : Истина, 1999. 370 с.
20. Planke S., Svensen H., Hovland M., Banks D.A., Jamtveit B. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan // *Geo-Marine Letter*. 2003. Vol. 23. № 3–4. P. 258–268.
21. You C.F., Gieskes J.M., Lee T., Yui T., Chen H. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // *Applied Geochemistry*. 2004. Vol. 19, № 5. P. 695–707.
22. 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. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs // *Chemical Geology*. 2013. Vol. 347. P. 102–113.
23. Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // *Литология и полезные ископаемые*. 2005. № 2. С. 143–158.
24. Verma S.P., Pandarinath K., Santoyo E. SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields // *Geothermics*. 2008. Vol. 37, № 6. P. 597–621.
25. Алексеев В.А. Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами. М. : ГЕОС, 2002. 256 с.

26. 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. IV. С. 153–176.

27. Сырык И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. М. : Наука, 1968. 248 с.

28. Полоник Н.С., Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. Изучение состава углеводородных компонентов Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462, № 1. С. 79–83.

29. 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.

30. Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М. : Недра, 1974. 264 с.

#### References

1. Chudaev O.V. *Sostav i usloviya obrazovaniya sovremennykh gidrotermal'nykh sistem Dal'nego Vostoka Rossii* [Composition and origin of the hydrothermal systems of the Far East Russia]. Vladivostok: Dal'nauka, 2003, 216 p.

2. Bortnikova S.B., Bessonova E.P., Gora M.P. [i dr.]. *Gazogidrotermny aktivnykh vulkanov Kamchatki i Kuril'skikh ostrovov: sostav, stroenie, genezis* [Gashydrotherms of active volcanoes of the Kamchatka and the Kuril Islands: composition, structure, genesis]. Novosibirsk: INGG SO RAN, 2013, 282 p.

3. Ershov V.V. [Characteristic features of chemical composition of waters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeistviya vody s gornymi porodami* [Geological evolution of the interaction of water with rocks]. Materials of the II All-Russian Conference with the International participation. Vladivostok: Dal'nauka, 2015, pp. 257-260.

4. Kopf A.J. Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics*. 2002, vol. 40, pp. 1-52.

5. Kholodov V.N. Gryazevye vulkany: rasprostranenie i genezis [Mud volcanoes: distribution and genesis]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*. 2012, No. 4, pp. 5-27.

6. Mazzini A., Etiopie G. Mud volcanism: An updated review. *Earth-Science Reviews*. 2017, vol. 168, pp. 81-112.

7. Mel'nikov O.A., Ershov V.V. Gryazevoi (gazovodolitoklastitovyi) vulkanizm ostrova Sakhalin: istoriya, rezultaty i perspektivy issledovaniya [Mud (gas-water-lithoclastite) volcanism of the Sakhalin Island: history, results and prospects in research]. *Vestnik DVO RAN*. 2010, No. 6, pp. 87-93.

8. Mel'nikov O.A. *Struktura i geodinamika Khokkaido-Sakhalinskoi skladchatoi oblasti* [Structure and geodynamics of the Hokkaido-Sakhalin folded region]. Moscow: Nauka, 1987, 95 p.

9. Garrels R.M., Kraist Ch.L. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya* [Solutions, Minerals and Equilibria]. Moscow: Mir, 1968, 368 p.

10. Borisov M.V., Shvarov Yu.V. *Termodinamika geokhimicheskikh protsessov* [Thermodynamics of geochemical processes]. Moscow: Izd-vo MGU, 1992, 256 p.

11. Chernyshevskaya Z.A. O gryazevykh vulkanakh v yuzhnoi chasti Sakhalina [About mud volcanoes in the Southern Sakhalin]. *Trudy SakhKNII SO AN SSSR*. 1958, iss. 6, pp. 118-130.

12. Shilov V.N., Zakharova M.A., P'ev A.Ya., Podzorov A.V. Izverzhenie Yuzhno-Sakhalinskogo gryazevogo vulkana vesnoi 1959 g. [Eruption of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano in the spring of 1959]. *Trudy SakhKNII SO AN SSSR*. 1961, iss. 10, pp. 83-99.

13. Lagunova I.A., Gemp S.D. Hidrogeokhimicheskie osobennosti gryazevykh vulkanov [Hydrogeochemical features of mud volcanoes]. *Sovetskaya geologiya*. 1978, No. 8, pp. 108-124.

14. Yakubov A.A., Grigor'yants B.V., Aliev Ad.A. [i dr.]. *Gryazevoi vulkanizm Sovetskogo Soyuza i ego svyaz' s neftegazonosnost'yu* [Mud volcanism of the Soviet Union and its relationship to presence of oil and gas]. Baku: Elm, 1980, 167 p.

15. RD 52.24.493-2006. *Massovaya kontsentratsiya gidrokarbonatov i velichina shchelochnosti poverkhnostnykh vod sushi i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmerenii titrimetricheskim metodom* [Mass concentration of hydrocarbonates and alkalinity values of inland surface water and treated wastewater. Methodology for measuring procedures by titrimetric method]. Rostov-on-Don: Rosgidromet, 2006, 42 p.

16. Arsanova G.I. Proiskhozhdение termal'nykh vod vulkanicheskikh oblastei [The origin of thermal waters in volcanic areas]. *Vulkanologiya i seismologiya*. 2014, vol. 8, iss. 6, pp. 361-374.

17. Lavrushin V.Yu., Kopf A., Deyhle A., Stepanets M.I. Izotopy bora i formirovanie gryazevulkanicheskikh flyuidov Tamani (Rossiya) i Kakhetii (Gruziiya) [Isotopes of boron and formation of mud volcanic fluids of Taman (Russia) and Kakhetia (Georgia)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 2003, vol. 38, iss. 2, pp. 120-153.

18. Ershov V.V., Levin B.V. Novye dannye o veshchestvennom sostave produktov deyatelnosti gryazevykh vulkanov Kerchenskogo poluostrova [New data on the material composition of mud volcano products on Kerch Peninsula]. *Dokl. AN*. 2016, vol. 471, iss. 1, pp. 1149-1153.

19. Fedorov Yu.A. *Stabil'nye izotopy i evolyutsiya gidrosfery* [Stable isotopes and evolution of the hydrosphere]. Moscow: Istina, 1999, 370 p.

20. Planke S., Svensen H., Hovland M., Banks D.A., Jamtveit B. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan. *Geo-Marine Letter*. 2003, vol. 23, No. 3-4, pp. 258-268.

21. You C.F., Gieskes J.M., Lee T., Yui T., Chen H. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism. *Applied Geochemistry*. 2004, vol. 19, No. 5, pp. 695-707.

22. 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. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chemical Geology*. 2013, vol. 347, pp. 102-113.

23. Lavrushin V.Yu., Dubinina E.O., Avdeenko A.S. Izotopnyi sostav kisloroda i vodoroda vod gryazevykh vulkanov Tamani (Rossiya) i Kakhetii (Vostochnaya Gruziiya) [Isotopic composition of oxygen and hydrogen in mud-volcanic waters from Taman (Russia) and Kakhetia (Eastern Georgia)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 2005, vol. 40, iss. 2, pp. 123-137.

24. Verma S.P., Pandarinath K., Santoyo E. SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics*. 2008, vol. 37, No. 6, pp. 597-621.

25. Alekseev V.A. *Kinetika i mekhanizmy reaktsii polevykh shpatov s vodnymi rastvorami* [Kinetics and mechanisms of the reactions of feldspars with aqueous solutions]. Moscow: GEOS, 2002, 256 p.

26. Veselov O.V., Soinov V.V. [Heat flux of the Sakhalin and the South Kuril Islands]. *Geodinamika tektonosfery zony sochleneniya Tikhogo okeana s Evraziei* [Geodynamics of the tectonosphere of the zone of articulation of the

Pacific Ocean with Eurasia]. Yuzhno-Sakhalinsk: IMGIG DVO RAN, 1997, vol. IV, pp. 153-176.

27. Siryk I.M. *Neftegazonosnost' vostochnykh sklonov Zapadno-Sakhalinskikh gor* [Presence of oil and gas of the eastern slopes of the Western Sakhalin mountains]. Moscow: Nauka, 1968, 248 p.

28. Polonik N.S., Shakirov R.B., Sorochinskaya A.V., Obzhirov A.I. Izuchenie sostava uglevodorodnykh komponentov Yuzhno-Sakhalinskogo i Pugachevskogo gryazevykh vulkanov [Studies of the composition of hydrocarbon components of the Yuzhno-Sakhalinsk and Pugachevo mud volcanoes]. *Doklady Akademii nauk*. 2015, vol. 462, No. 1, pp. 463-467.

29. Ershov V.V., Shakirov R.B., Obzhirov A.I. Izotopno-geokhimicheskie kharakteristiki svobodnykh gazov Yuzhno-Sakhalinskogo gryazevogo vulkana i ikh svyaz' s regional'noi seismichnost'yu [Isotopic-geochemical characteristics of free gases of the South Sakhalin mud volcano and their relationship to regional seismicity]. *Dokl. AN*. 2011, vol. 440, No. 1, pp. 1334-1339.

30. Smirnov S.I. *Vvedenie v izuchenie geokhimicheskoi istorii podzemnykh vod sedimentatsionnykh basseinov* [Introduction to the study of the geochemical history of underground waters of sedimentation basins]. Moscow: Nedra, 1974, 264 p.