

УДК 551.21 + 550.42

## ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ( $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta\text{D}$ ) ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД

© 2017 О.А. Никитенко, В.В. Ершов

*Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, 693022;  
e-mail: nikitenko.olga@list.ru*

Работа посвящена анализу общемировых данных об изотопном составе вод ~120 наземных грязевых вулканов мира. Эмпирическая плотность распределения для  $\delta^{18}\text{O}$  является бимодальной, наиболее часто встречаются значения из интервалов (+1; +2)‰ и (+5; +6)‰. Эмпирическая плотность распределения для  $\delta\text{D}$  является асимметричной с максимумом в интервале (-15; -10)‰. Угловой коэффициент средней линии изотопного состава на диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  близок к единице. Предполагается, что разнообразие изотопного состава сопочных вод определяется в основном двумя процессами — смешением исходных морских вод с водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов, и разбавлением метеорными водами. Первый процесс происходит преимущественно в геологическом прошлом на этапе формирования грязевулканических очагов, второй процесс — на современном этапе грязевулканической деятельности.

*Ключевые слова: грязевулканические воды, изотопный состав, дейтерий, кислород-18, фракционирование изотопов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм — это интересное геологическое явление, сопровождающееся подъемом и выбросом на дневную поверхность водоглинистых масс с обломками пород (сопочной брекчии) и преимущественно углеводородных газов. Объемы выброшенной брекчии при сильных извержениях могут достигать несколько сотен тысяч кубометров, объемы выбрасываемого при этом газа больше на несколько порядков (Алиев и др., 2015). По современным оценкам на Земле в общей сложности насчитывается > 2500 наземных и морских грязевых вулканов, которые концентрируются в пределах Альпийско-Гималайского, Тихоокеанского и Центрально-Азиатского тектонических поясов (Алиев и др., 2015). Существуют различные взгляды на механизм формирования грязевых вулканов — как этап развития очагов современного магматизма, как следствие тектонической коллизии при формировании аккреционных структур, как проявление элизионных процессов постседиментационных преобразований горных пород и др. (Лаврушин и др., 2005). Очевидно, что решение проблем генезиса гря-

зевых вулканов, подтверждение той или иной теории их образования, напрямую связаны с результатами изучения источников грязевулканического вещества, а также физико-химических условий его образования и миграции. При этом считается, что ключевую роль в существующих гипотезах играет водная фаза продуктов грязевулканической деятельности, изучение изотопного состава которой может внести ясность по многим вопросам (Лаврушин и др., 2005). В настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных исследованию изотопных параметров вод грязевых вулканов из разных регионов мира (Буякайте и др., 2014; Ветштейн, 1982; Гулиев и др. 2004; Лаврушин и др., 2005, 2015; Селецкий, 1991; Селецкий и др., 1984; Челноков и др., 2015; Capozzi, Picotti, 2002; Chao et al., 2013; Dia et al., 1999; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; Madonia et al., 2011; Martinelli, Judd, 2004; Mazzini et al., 2009; Minissale et al., 2000; Motyka et al., 1989; Nakada et al., 2011; Ray et al., 2013; Shinya, Tanaka, 2009; You et al., 2004). Однако анализ глобальных закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в грязевулканических (сопочных) водах пока не проводился.

Периоды относительного затишья, когда подземные флюиды понемногу разгружаются через грифоны/сальзы на теле грязевого вулкана, сменяются периодами бурных извержений. Радиус опасной зоны при извержении грязевого вулкана составляет несколько километров (Ершов, 2015). Другими словами, грязевой вулканизм является опасным природным явлением и должен учитываться при проектировании инженерных сооружений, разработке нефтяных и газовых месторождений. В связи с этим необходимо своевременно распознавать потенциально опасные участки проявлений грязевого вулканизма и проводить мониторинг грязевулканической активности. В некоторых случаях наземные грязевые вулканы плохо выражены в рельефе, а подводные грязевые вулканы вообще недоступны для визуального распознавания.

Для идентификации разгружаемых подземных вод необходимо иметь реперные значения соответствующих изотопно-геохимических параметров. Они же нужны и для того, чтобы судить об изменениях водного режима питания грязевых вулканов, которые можно увязать с изменениями грязевулканической активности.

Морские грязевые вулканы малодоступны для непосредственного изучения — для отбора проб изливающихся сопочных вод, брекчии и газов, температурных измерений. Для них часто проводят исследования вещественного состава поровых вод из верхней части донных отложений — на глубинах в единицы и десятки метров ниже морского дна (Dählmann, de Lange, 2003; Haese et al., 2006; Hensen et al., 2007; Mastalerz et al., 2007; Nakayama et al., 2010). Используя модели смешения, в этих работах на основе данных о составе поровых вод пытаются определить источники (конечные члены) природных вод, формирующих наблюдаемый состав поровых вод, а также долю (вклад) каждого из них.

Кроме того, по виду вертикального профиля состава поровых вод с помощью математических моделей переноса вещества пытаются определить текущую (актуальную) интенсивность разгрузки грязевулканических флюидов. Для решения этих задач представляется важным знать характерный диапазон изотопного состава сопочных вод, то есть иметь априорные оценки для одного из конечных членов модели смешения.

Цель данной работы — обобщение и анализ вседоступных данных об изотопном составе вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли для понимания глобальных закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в этих водах.

В настоящей работе проанализированы опубликованные сведения, а также собственные данные об изотопном составе ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) вод ~120 наземных грязевых вулканов (в общей сложности более 350 проб), расположенных в разных регионах мира — США (Motyka et al., 1989), Тринидаде и Тобаго (Dia et al., 1999), Италии (Carozzi, Picotti, 2002; Minissale et al., 2000; Madonia et al., 2011; Martinelli, Judd, 2004), Азербайджане (Гулиев и др., 2004; Лаврушин и др., 2015; Селецкий, 1991; Mazzini et al., 2009), Грузии (Лаврушин и др., 2005), Туркменистане (Ветштейн, 1982; Селецкий и др., 1984), Индии (Ray et al., 2013), Китае (Nakada et al., 2011), Японии (Shinya, Tanaka, 2009), Тайване (Chao et al., 2013; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; You et al., 2004), в России на Таманском п-ове (Буякайте и др., 2014; Лаврушин и др., 2005) и о-ве Сахалин (Селецкий, 1991; Челноков и др., 2015).

В основном опубликованные сведения об изотопном и химическом составе грязевулканических вод представлены авторами проанализированных публикаций в виде таблиц, однако, некоторая их часть представлена в графическом виде. Данные с графика могли сниматься нами с некоторой погрешностью, однако она сопоставима с погрешностью изотопных определений, которую мы считаем равной около 0.2‰ для  $\delta^{18}\text{O}$  и около 1‰ для  $\delta\text{D}$ . Данные, представленные в графическом виде, также не имеют пояснений о том, какие именно грязевые вулканы были опробованы. Поэтому результаты изотопного анализа одной и той же пробы могут попасть в базу данных дважды. Доля таких данных, по нашим оценкам, составляет менее 5% от общего объема проб в базе данных. Изотопный состав сопочных вод представлен относительно стандарта океанической воды (SMOW — Standard Mean Ocean Water) (Ферронский, 2009).

Для грязевых вулканов Сахалина использованы также собственные данные (таблица). Анализ данных проводился с помощью методов математической статистики. При этом предпочтение отдавалось методам непараметрической статистики, которые не требуют, чтобы распределение вероятностей для анализируемых выборок было описано каким-либо параметрическим законом распределения (например, нормальным). Для этого выполнялся переход от точных значений исходных наблюдений к их порядковым номерам (рангам). Потеря информации, которая происходит при переходе к рангам, компенсируется широтой применений и устойчивостью статистических выводов относительно выводов грубых ошибок, неточностей используемых статистических моделей и возможностью работы с малыми выборками.

Изотопный состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

№ пробы	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta\text{D}$ , ‰
Ю-С 1	+4.9	-19.6
Ю-С 2	+5.5	-16.6
Ю-С 3	+5.3	-17.2
Ю-С 4	+5.3	-19.7
Ю-С 5	+3.0	-24.2
Ю-С 6	+3.1	-23.9
Ю-С 7	+5.0	-20.3
Ю-С 8	+4.4	-19.0
Ю-С 9	+5.5	-17.4
Ю-С 10	+5.5	-17.0
Ю-С 11	+5.0	-21.6

Примечание. Анализы выполнены в Лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе систематизированных нами данных сделан анализ пространственного распределения изотопных характеристик сопочных вод (рис. 1). Показано, что большие выборки (и, следовательно, устойчивые оценки средних значений  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) имеются только для двух регионов — Азербайджана и о-ва Тайвань. Первый из них характеризуется максимальной концентрацией грязевых вулканов в мире, что делает этот регион привлекательным для изучения

грязевых вулканов. Большой размер выборки для о-ва Тайвань объясняется большим числом публикаций наших зарубежных коллег. Каких-либо явных региональных закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в сопочных водах не наблюдается — изотопные параметры в разных регионах схожи между собой. Исключение составляют только изотопно легкие воды грязевых вулканов Китая.

Распределение значений  $\delta^{18}\text{O}$  по частоте встречаемости является бимодальным, максимумы находятся в интервалах (+1; +2)‰ и (+5; +6)‰ (рис. 2). Данное распределение практически симметрично — коэффициент асимметрии составляет 0.40 (то есть близок к нулю), среднее значение и медиана почти совпадают (равны 3.3‰ и 3.1‰ соответственно). «Длинный хвост» справа у этого распределения обусловлен наличием в базе данных трех проб с азербайджанских грязевых вулканов, которые существенно обогащены тяжелым изотопом кислорода (более +15‰). Изотопные характеристики этих проб приведены в работах (Гулиев и др. 2004; Селецкий, 1991).

Эмпирическое распределение можно аппроксимировать суммой двух случайных величин, каждая из которых имеет нормальное распределение с математическими ожиданиями 1.5 и 5.5‰ и среднеквадратическим отклонением 1.3‰. Более хорошая аппроксимация достигается суммой трех нормальных случайных величин (рис. 2), параметры распределения которых соответственно равны: математическое ожи-

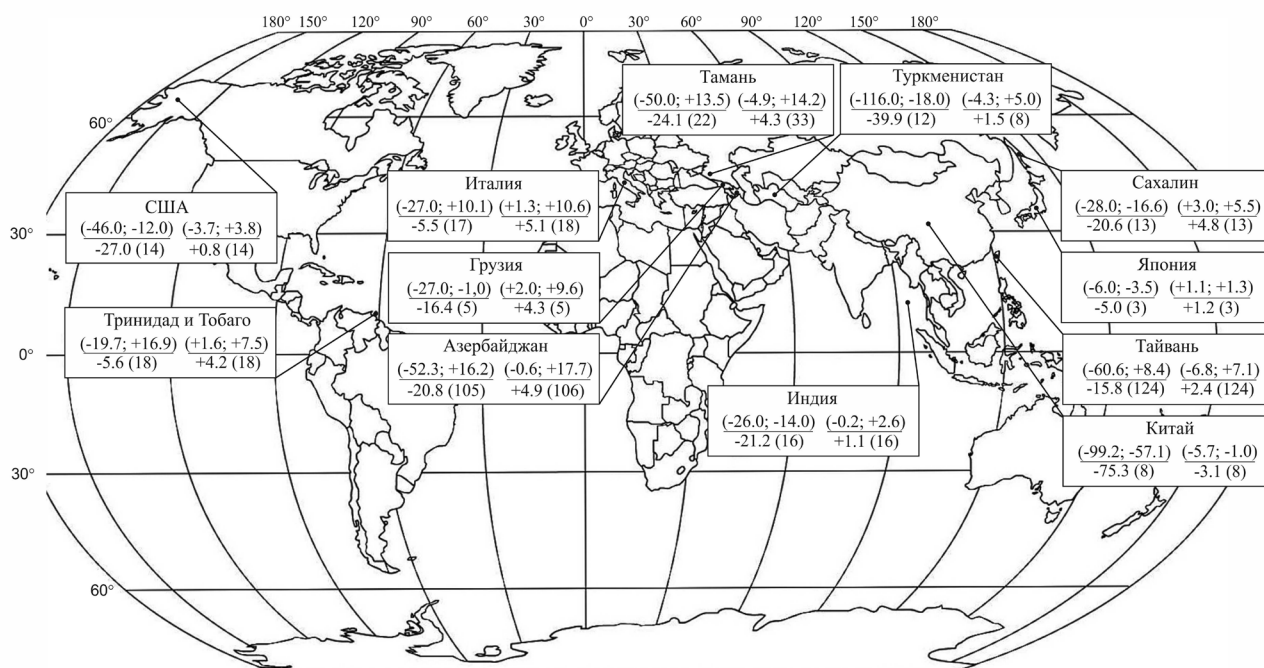
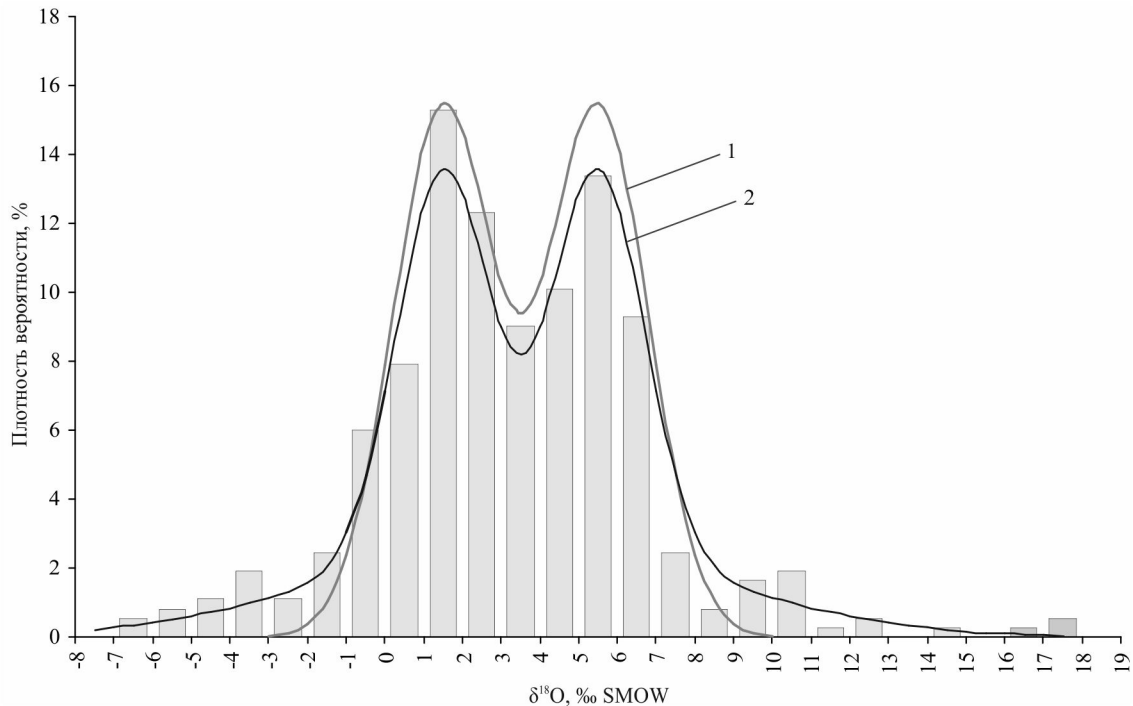


Рис. 1. Пространственное распределение изотопного состава вод грязевых вулканов Земли. Цифрами в скобках возле названия региона указано количество образцов. В числителе дроби указаны диапазоны колебаний значений  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , в знаменателе — средние значения.



**Рис. 2.** Распределение частоты встречаемости значений  $\delta^{18}\text{O}$  в водах грязевых вулканов Земли: 1 — аппроксимация данных суммой двух нормальных случайных величин; 2 — аппроксимация данных суммой трех нормальных случайных величин.

дание — 1.5, 3.5 и 5.5‰, среднеквадратическое отклонение — 1.2, 5.0 и 1.2‰. Бимодальное распределение  $\delta^{18}\text{O}$  может быть следствием двух различий в условиях, в которых происходят процессы грязевого вулканизма. Например, разный литологический состав коллекторов или разные пластовые температуры. Далее в тексте статьи мы обсуждаем эти гипотезы.

Из теоретических расчетов известно, что при равных температурах содержание кислорода-18 в равновесной с породой воде увеличивается согласно ряду полевой шпат–кварц–кальцит (Селецкий, 1987). Тогда бимодальность может быть следствием двух разных комплексов водовмещающих пород в очагах грязевого вулканизма. В работе (Федоров, 1989) по натурным данным показана зависимость изотопного состава подземных вод от литологического состава коллекторов. Установлено, что градиент роста значений  $\delta^{18}\text{O}$  с глубиной возрастает в направлении терригенный коллектор — карбонатный коллектор. Разница между значениями  $\delta^{18}\text{O}$  для вод из этих коллекторов составляет около 3‰ на глубине 2 км и около 5‰ — на глубине 3 км.

Известно также, что при изотопном обмене с вмещающими породами равновесная концентрация кислорода-18 в воде возрастает с повышением температуры (Селецкий, 1987). Поэтому бимодальность может быть обусловлена двумя основными температурными интервалами, в которых происходит формирование грязевулканических вод. Оценить температуру генерации

сопочных вод можно по гидрохимическим геотермометрам. Согласно работе (Лаврушин и др., 2015) для вод грязевых вулканов наиболее подходящим является Mg-Li-геотермометр (Kharaka, Mariner, 1989). Нами проверена гипотеза о равенстве нулю коэффициента ранговой корреляции Спирмена между значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и значениями температуры, вычисленными по Mg-Li-геотермометру (Холлендер, Вулф, 1983). В нашей базе данных насчитывается немногим более 200 проб, для которых существуют совместные определения кислорода-18, Mg и Li. Коэффициент корреляции Спирмена рассчитывался с учетом связанных рангов и равен 0.30. Для уровня значимости 0.01 нулевая гипотеза должна быть отвергнута (критическое значение составляет 0.18). Следовательно, в сопочных водах между  $\delta^{18}\text{O}$  и температурой существует статистически значимая связь, которая, впрочем, является довольно слабой. Нами проверена гипотеза о равенстве температур, вычисленных по Mg-Li-геотермометру, для проб, относящихся к разным максимумам частоты встречаемости значений  $\delta^{18}\text{O}$ .

Для уровня значимости 0.01 нулевая гипотеза отвергается и принимается альтернативная гипотеза — температура для проб со значениями  $\delta^{18}\text{O}$  в интервале (+1; +2)‰ ниже, чем температура для проб со значениями  $\delta^{18}\text{O}$  в интервале (+5; +6)‰. Характерный диапазон значений температуры для первого кислородного максимума составляет 20–105°C, для второго —

55–140°C. С использованием метода Ходжеса-Лемана (Холлендер, Вулф, 1983) сделана оценка температурного сдвига между анализируемыми выборками, которая получилась равной 27.6°C. Доверительный интервал для обсуждаемой разности температур, построенный для доверительной вероятности 0.95, составил (9.8; 43.7)°C (расчет проводился в приближении большой выборки). В геотермических условиях земной коры вычисленная разность температур соответствует разнице в глубине залегания грязевулканических очагов около 1 км.

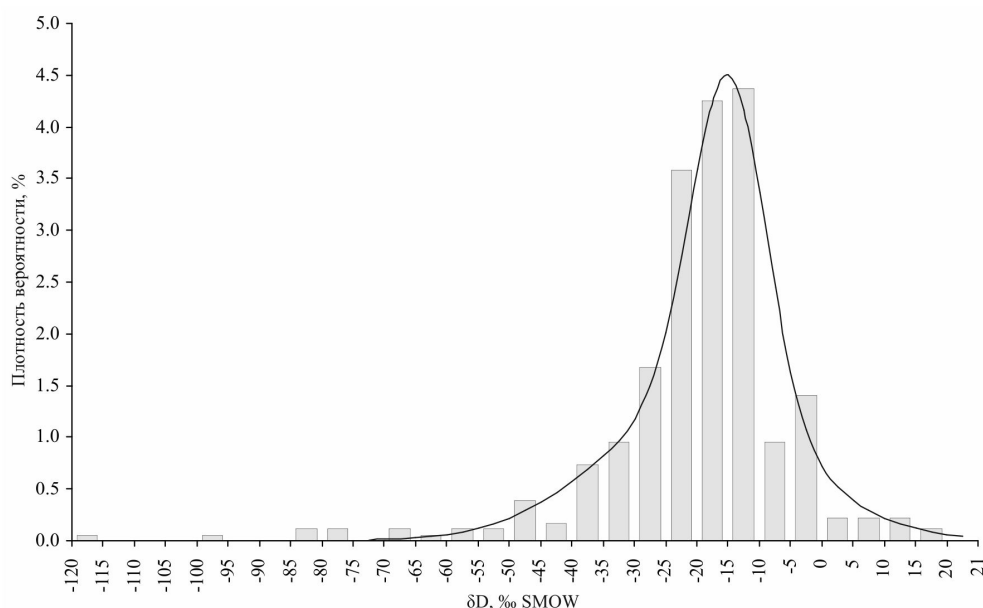
По нашему мнению, в природе, скорее всего, действуют оба обсуждаемых фактора. Другими словами, бимодальность распределения значений  $\delta^{18}\text{O}$  обусловлена, как различием в литологии грязевулканических очагов, так и отличием температур, при которых формируются грязевулканические воды.

Распределение значений  $\delta\text{D}$  по частоте встречаемости является одномодальным, максимум приходится на интервал (-15; -10)‰ (рис. 3). Распределение имеет явно выраженную асимметрию (коэффициент асимметрии отрицателен и равен -1.94), то есть левый хвост распределения длиннее правого. Оно неплохо аппроксимируется суммой двух нормальных случайных величин с математическими ожиданиями -15 и -20‰ и среднеквадратическими отклонениями 6 и 16‰ соответственно. Обращают на себя внимание образцы сопочных вод со значениями  $\delta\text{D}$  меньше -65‰, которые выбиваются из общего массива данных. Эти данные относятся к грязевым вулканам Китая, где было опробовано 8 грязевых вулканов. В работе (Nakada et al., 2011) сделан вывод о

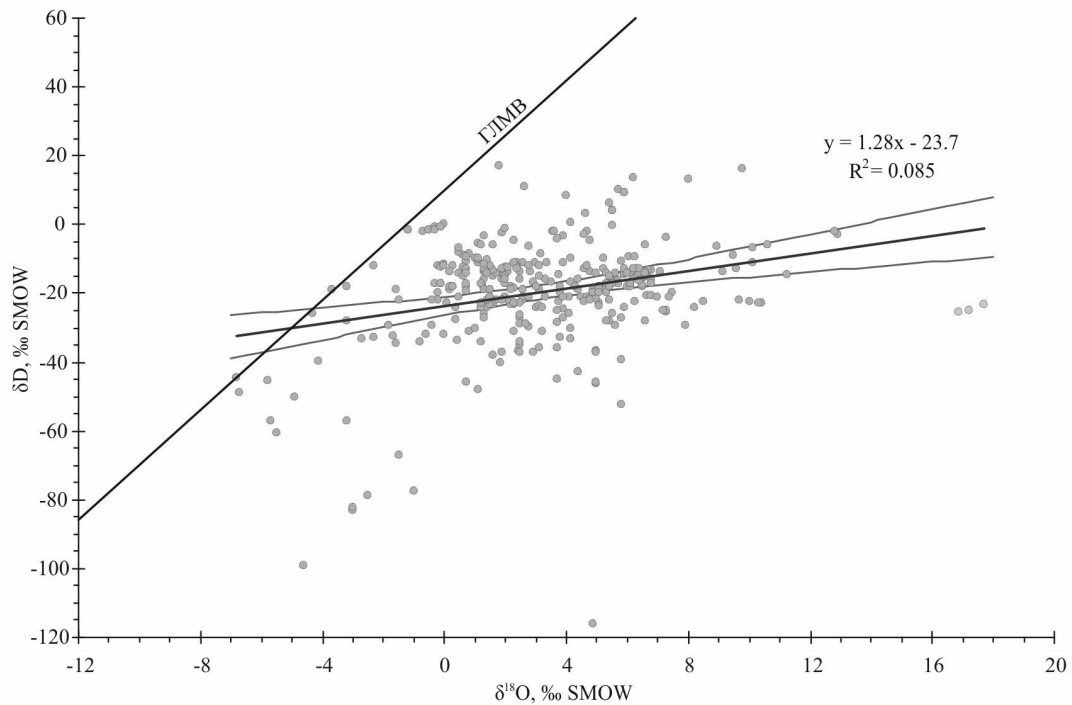
том, что воды этих вулканов имеют метеорное происхождение, так как значения  $\delta\text{D}$  в сопочных водах практически идентичны значениям  $\delta\text{D}$  в местной метеорной воде. Наблюдаемый кислородный сдвиг (утяжеление) относительно линии метеорных вод объясняется изотопным обменом с водовмещающими породами (в частности, с кальцитом) при температурах 80–130°C. Оценка указанного диапазона температур получена по изотопному геотермометру  $\delta^{18}\text{O}_{\text{кальцит}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$  (Nakada et al., 2011). Заметим здесь, что по Na-K и K-Mg гидрохимическим геотермометрам (Giggenbach, 1988) оценки температуры формирования вод грязевых вулканов Китая будут заметно ниже — в основном от 40 до 100°C. Сведения о концентрации Li в работе (Nakada et al., 2011) отсутствуют, поэтому сделать аналогичный расчет по Mg-Li геотермометру не представляется возможным.

Отметим, что большинство проб из числа общемировых данных обеднены дейтерием по сравнению с морской водой — только 4% из них имеют значения  $\delta\text{D}$  более 0‰. Можно предположить, что обогащенные дейтерием сопочные воды образовались при их сильном упаривании. По крайней мере, такие образцы имеют также и довольно высокие концентрации кислорода-18 (рис. 4). Напомним, что в процессе испарения при температурах ниже 225°C происходит одновременное увеличение значений  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ .

На диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta\text{D}$  облако фигуративных точек имеет слабый линейный тренд (рис. 4). С помощью регрессионного анализа по методу наименьших квадратов сделаны оценки параметров этой линейной зависимости. Используя уравнения из классической работы (Кендалл,



**Рис. 3.** Распределение частоты встречаемости значений  $\delta\text{D}$  в водах грязевых вулканов Земли и его аппроксимация суммой двух нормальных случайных величин.



**Рис. 4.** Изотопный состав вод грязевых вулканов Земли (ГЛМВ — глобальная линия метеорных вод Крейга (Ферронский, 2009). Изображена линейная регрессия для облака фигуративных точек, а также доверительный интервал для этой линии при доверительной вероятности 0.99.

Стьюарт, 1973), построены также кривые, ограничивающие доверительную область линии регрессии (рис. 4).

С заданной вероятностью (в нашем случае 0.99) можно утверждать, что истинная линия находится где-то внутри этой области. Известно, что тангенс угла наклона прямой, описывающей изменение концентрации дейтерия и кислорода-18 в водном растворе при рэлеевском испарении, составляет  $\sim 8$  (Ферронский, Поляков, 2009). Этот случай соответствует фазовому переходу воды в равновесных условиях. При испарении воды в неравновесных условиях вступает в действие кинетический фактор, поэтому угловой коэффициент значительно уменьшается, достигая величины 2.5 в разных гидротермах мира (Гуцало, 1993). В нашем случае вычисленное значение углового коэффициента составляет  $1.28 \pm 0.44$  (для доверительной вероятности 0.95). При этом видно, что предпосылки метода наименьших квадратов не выполняются полностью. В частности, в анализируемой выборке присутствуют выбросы — сильно отличающиеся значения, которые лежат вне тренда большинства значений. Выбросы могут сильно исказить параметры линейной регрессии или даже способствовать принятию ошибочного вывода о наличии или отсутствии связи между анализируемыми величинами. В связи с этим нами были использованы непараметрические методы статистического анализа. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между

значениями  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ , рассчитанный с учетом связанных рангов, составляет 0.145. Критическое значение для уровня значимости 0.01 при нашем объеме выборки составляет 0.137. Следовательно, между концентрациями дейтерия и кислорода-18 в сопочных водах существует статистически значимая связь. Используя статистику Тейла (Холлендер, Вулф, 1983) сделана оценка углового коэффициента, которая составила 1.09. Оценка получена в обобщении Сена, методика расчета которой приведена в работе (Холлендер, Вулф, 1983). Полученная оценка менее чувствительна к выбросам, чем классическая оценка, полученная по методу наименьших квадратов. В приближении большой выборки для углового коэффициента построен свободный от распределения доверительный интервал, основанный на критерии Тейла (Холлендер, Вулф, 1983). Для доверительной вероятности 0.95 этот интервал составил (0.62; 1.61). Таким образом, для сопочных вод характерны anomalously низкие значения углового коэффициента на диаграмме  $\delta^{18}O$ – $\delta D$ .

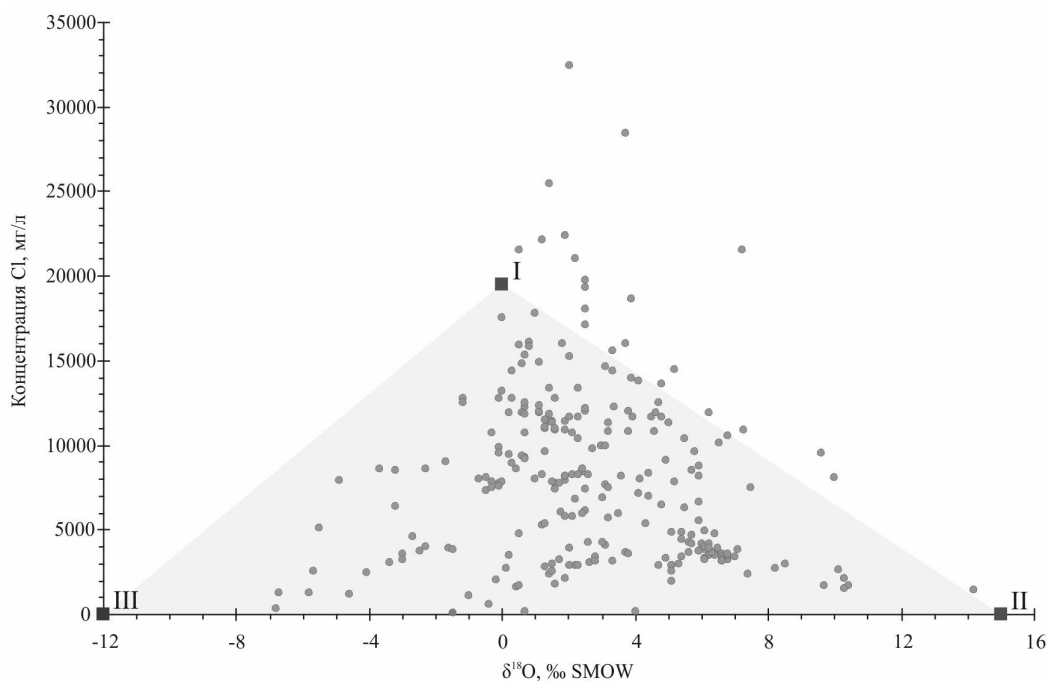
Для объяснения наблюдаемых значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в сопочных водах используются различные гипотезы о процессах изотопного фракционирования. Этот вопрос подробно обсуждается в работе (Лаврушин и др., 2005) для грязевых вулканов Тамани. Рассматривая возможные варианты, авторы этой работы приходят к выводу, что изотопный состав сопочных вод определяется в основном двумя процессами — дистилляции-конденсации рэлеевского типа в

двухфазной системе «газ-вода» и комбинированным изотопным обменом воды с глинистыми минералами (по килороду-18) и метаном (по дейтерию). И тот и другой процесс приводят к изотопному утяжелению грязевулканических вод. Исходной водой (с  $\delta D = -40\%$  и  $\delta^{18}O = -6\%$ ) при этом считается опресненная морская вода (воды майкопского палеобассейна). В работе (Лаврушин и др., 2005) для таманских грязевых вулканов сделан расчет изотопного состава вод, которые генерируются при разных температурах в процессе испарения-конденсации (при удалении паровой фазы либо конденсата из сферы изотопного обмена). Аналогичный расчет показывает, что значения углового коэффициента 1.0–1.2 линии изотопного состава соответствует температуре испарения 205–209°C. Однако это гораздо выше тех значений температур, которые получаются по гидрохимическим геотермометрам. Кроме того, встает вопрос о масштабах подземного испарения. Проводя те же рассуждения, что и в работе (Бродский, 1957), можно оценить количество испаренной воды при концентрировании изотопов. Чтобы испарением при температуре 205°C повысить значение  $\delta^{18}O$  от  $-5\%$  до  $+5\%$  необходимо испарить 1 кг воды до остатка немногим более 10 г, то есть упарить почти в 100 раз. Трудно представить каким образом это реализуется в канале грязевого вулкана.

Для более корректных выводов об эволюции изотопного состава природных вод часто привлекаются гидрохимические данные. Так,

например, в работе (Лаврушин и др., 2015) для вод грязевых вулканов Азербайджана установлена отрицательная логлинейная зависимость между концентрацией хлорид-иона и содержанием кислорода-18. Из этого (и с привлечением других данных) сделан вывод о том, что в этой грязевулканической провинции хлоридно-натриевые воды формируются на меньших глубинах и в меньшей степени модифицированы в литогенезе, чем опресненные воды содового типа. Наш анализ, выполненный для большего объема данных, показал, что в глобальном масштабе рассматриваемая зависимость отсутствует (рис. 5).

Облако фигуративных точек на диаграмме  $\delta^{18}O$ -Cl имеет форму близкую к треугольной. Нанесем на диаграмму точки, которые будут соответствовать трем разным источникам природных вод. Точка I соответствует морской воде и имеет параметры Cl = 19 г/л,  $\delta^{18}O = 0\%$ . Точка II соответствует воде, выделяющейся при дегидратации глинистых минералов, и имеет параметры Cl = 0 г/л,  $\delta^{18}O = +15\%$  (Селецкий, 1978). Точка III соответствует метеорной воде и имеет параметры Cl = 0 г/л,  $\delta^{18}O = -12\%$ . Понятно, что изображение этих трех типов природных вод на диаграмме в качестве точек является схематичным, поскольку на самом деле их изотопный и химический состав изменяется в некоторых пределах. В частности, высокой вариабельностью характеризуется изотопный состав метеорных вод, который зависит от географической широты, времени



**Рис. 5.** Соотношение величин  $\delta^{18}O$  и концентрации Cl в водах грязевых вулканов Земли. Вершины серого треугольника соответствуют трем основным источникам природных вод, смешением которых предположительно образуются грязевулканические воды (пояснения в тексте). Вершины треугольника построены на основе данных из работ (Селецкий 1978; Ферронский 2009).

года и др. Видно, что большинство фигуративных точек попадает внутрь этого треугольника. В связи с этим можно предложить следующую интерпретацию представленных данных. По нашему мнению источником водной фазы при заложении грязевулканических очагов является морская вода. Тогда эволюция изотопного состава сопочных вод в направлении I–II отвечает смешению исходной морской воды с дегидратационными водами, образующимися при трансформации глинистых минералов в области высоких температур и давлений (в первую очередь при иллитизации смектита). Направление I–III отвечает разбавлению метеорными водами исходной морской воды. Комбинацией двух указанных процессов можно получить фигуративную точку внутри треугольника.

Такой механизм формирования изотопного состава подземных вод, как дегидратация глин, подробно рассмотрен в работе (Селецкий, 1978). Дегидратация глинистых минералов является основной гипотезой и при интерпретации изотопного состава вод морских грязевых вулканов (Dählmann, de Lange, 2003; Hensen et al., 2007; Mastalerz et al., 2007; Nakayama et al., 2010). На большую роль процесса иллитизации смектита в обогащении сопочных вод кислородом-18 указывается также при объяснении изотопного состава вод грязевых вулканов Тамани (Лаврушин и др., 2005). Хотя в работе (Буякайте и др., 2014) на основе данных об изотопном составе стронция в сопочных водах гипотеза о каком-либо существенном влиянии здесь дегидратационных вод подвергается сомнению. Высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  для таманских грязевых вулканов объясняются авторами указанной работы изотопным обменом с осадочными карбонатами. Между тем в работах по грязевым вулканам Тринидада и Тобаго, Тайваня также привлекаются данные об изотопном составе стронция (Chao et al., 2013; Dia et al., 1999; You et al., 2004). Однако авторы этих работ прямо называют процесс дегидратации глинистых минералов одной из основных причин формирования изотопного состава грязевулканических вод.

В работе (Холодов, 2002) высказано мнение, что аномально-высокие пластовые давления в очагах грязевого вулканизма формируются по причине фазовых превращений глинистых минералов. Предполагается также, что обогащение сопочных вод микрокомпонентами, в частности бором, происходит в результате их десорбции из обменного комплекса глин (Лаврушин и др., 2003). Емкость обменного комплекса смектита больше, чем иллита. При перекристаллизации смектита в иллит происходит выделение в поровое пространство значительного количе-

ства воды, обогащенной бором. При исходном содержании смектита в 25–30% иллитизация 1 м<sup>3</sup> глины сопровождается выделением 17–20 кг воды (Холодов, 2002). Тогда между содержаниями бора и кислорода-18 в сопочных водах должна наблюдаться положительная корреляционная связь. Анализ имеющихся данных подтверждает это предположение. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между этими показателями, рассчитанный с учетом связанных рангов, составляет 0.65. Критическое значение для уровня значимости 0.01 составляет 0.18 (208 проб). Следовательно, между содержаниями бора и кислорода-18 в водах грязевых вулканов существует статистически значимая связь, которая, как мы видим, является логлинейной (рис. 6).

Известно, что и метеорные и дегидратационные воды характеризуются относительно низкими содержаниями дейтерия (Селецкий, 1978). В частности, значения  $\delta\text{D}$  для глинистых минералов (иллит, смектит) находятся в диапазоне от –126 до –41‰ (Savin, Epstein, 1970). Поэтому значения  $\delta\text{D}$  для грязевулканических вод, образующихся смешением трех рассматриваемых типов вод, должны в основном попадать в интервал (–100; –50)‰. Тем не менее чуть более 60% всех проб имеют значения  $\delta\text{D}$  от –25 до –10‰ (рис. 3). В работе (Лаврушин и др., 2005) утяжеление сопочных вод по дейтерию объясняется изотопным обменом водяного пара с метаном. Для того чтобы обеспечить в этом случае для сопочных вод значения  $\delta\text{D}$  около –15‰ при температуре, например, 100°C, необходимо иметь метан со значениями  $\delta\text{D}$  около –65‰ (Bottinga, 1969). Это аномально высокое содержание дейтерия в метане, которое не характерно для грязевых вулканов. В работе (Hyeong, Caruano, 2004) изложены новые данные о значениях  $\delta\text{D}$  для воды и глины, образцы которых собраны с глубины от 0.6 до 5.5 км из скважин нефтяных и газовых месторождений, расположенных на северо-востоке Техаса на побережье Мексиканского залива. Установлено, что в зоне нормального пластового давления (< 2.6 км) значения  $\delta\text{D}$  для воды является постоянным (–13 ± 1‰), а значения  $\delta\text{D}$  для глины растет линейно от –59 до –43‰ с увеличением глубины. В зоне с аномально высоким пластовым давлением значения  $\delta\text{D}$  для глины постоянны (–36 ± 3‰), в то время как значения  $\delta\text{D}$  для воды линейно уменьшаются от –5 до –24‰ с увеличением глубины. На основании этого авторы работы (Hyeong, Caruano, 2004) предлагают переоценить температурную зависимость фракционирования изотопов водорода между водой и смешанослойными минералами ряда иллит-смектит. Можно посчитать, что при значении  $\delta\text{D}$  для глины равно около –36‰



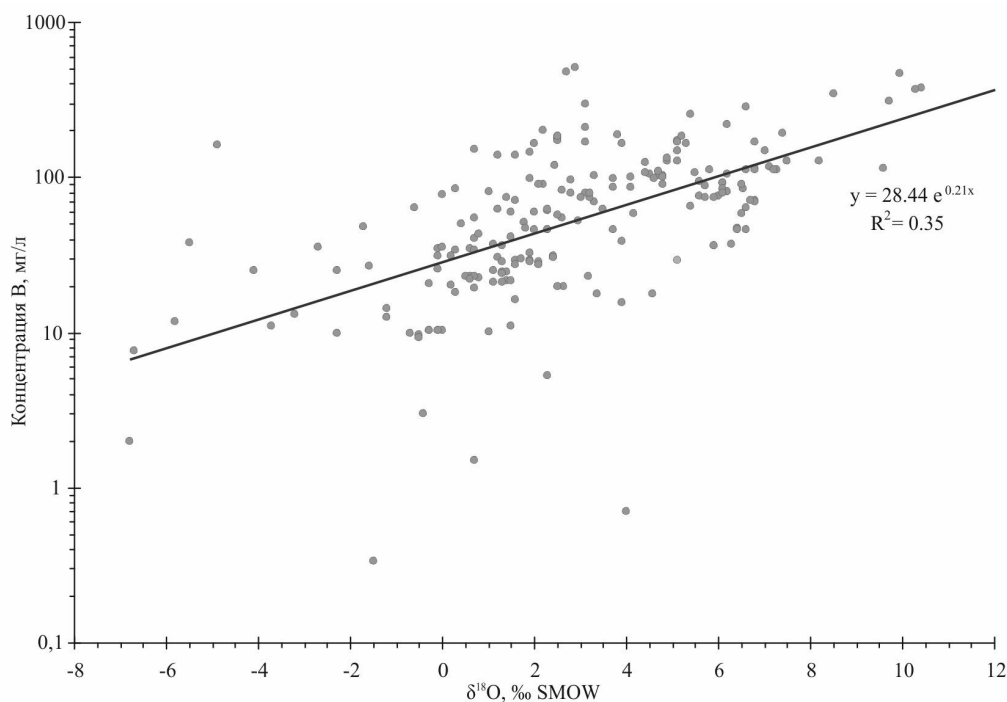


Рис. 6. Соотношение между содержаниями бора и кислорода-18 в водах грязевых вулканов Земли.

и температуре, например, 100°C значение  $\delta D$  для равновесной с глиной водой составит около  $-9\%$ . Эти значения сопоставимы со значениями, соответствующими максимуму эмпирической плотности распределения дейтерия в сопочных водах. Подчеркнем здесь, что при относительно низких температурах (100–200°C) скорость изотопного обмена водорода между глинистыми минералами и водой гораздо выше, чем скорость изотопного обмена кислорода (O'Neil, Kharaka, 1976).

Таким образом, при объяснении изотопного состава сопочных вод мы отдаем предпочтение варианту комбинированного смешения исходных седиментационно-погребенных морских вод с метеорными и дегидратационными водами. При этом нами не исключаются и другие процессы изотопного фракционирования сопочных вод. Вероятно, для части проб должен иметь место кислородный изотопный сдвиг — обогащение вод кислородом-18 за счет изотопного обмена с водовмещающими породами. С его помощью, в частности, можно объяснить наличие фигуративных точек справа от треугольника для случая, когда концентрация  $Cl < 19$  г/л. Допускается нами и возможность изотопного фракционирования в процессе подземного испарения, при котором происходит выброс паровой изотопно-облегченной смеси, в результате чего в грязевулканическом очаге накапливаются изотопно-тяжелые воды. С его помощью можно объяснить наличие фигуративных точек справа от треугольника для случая, когда концентрация  $Cl > 19$  г/л.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа собранных материалов по изотопии вод  $\sim 120$  наземных грязевых вулканов Земли получены эмпирические плотности распределений для  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в сопочных водах и определены моды — наиболее часто встречающиеся значения — этих распределений. Установлено, что распределение для  $\delta^{18}O$  является бимодальным, что указывает на различия в условиях протекания процессов грязевого вулканизма — температурных или литологических характеристик грязевулканических очагов.

Полученную информацию о характерных значениях изотопных показателей можно использовать, по нашему мнению, при маркировке эруптивных выходов грязевых вулканов геохимическими методами. Тем более что какой-то явно выраженной региональной специфики изотопного состава исследуемых вод нами не установлено.

Облако фигуративных точек на диаграмме  $\delta^{18}O$ - $\delta D$  довольно сильно рассеяно и не имеет какой-то четко выраженной ориентации. Это позволяет говорить о том, что изотопный состав сопочных вод формируется достаточно сложным образом, то есть представляет собой суперпозицию нескольких процессов — изотопного обмена с водовмещающими породами, эвапоритизации, смешения вод разного генезиса и др. Интерпретация изотопного состава грязевулканических вод проводилась нами совместно с данными о химическом составе этих вод. Облако фигуративных точек на диаграмме  $\delta^{18}O$ - $Cl$  имеет

форму близкую к треугольнику, вершины которого соответствуют трем типам природных вод — морских, дегидратационных и метеорных. По нашему мнению, основным источником водной фазы грязевулканического вещества являются седиментационно-погребенные воды морского происхождения. Мы полагаем также, что наблюдаемое многообразие данных об изотопном составе сопочных вод можно объяснить в основном комбинацией двух процессов. Первый процесс — это смешение исходных морских вод с водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов в процессе катагенеза. При этом происходит опреснение вод, а также их утяжеление по кислороду-18 и облегчение по дейтерию. Второй — это смешение с метеорными водами, при котором происходит опреснение вод, а также их облегчение по кислороду-18 и дейтерию. Логично предположить, что первый процесс происходит преимущественно в геологическом прошлом на этапе формирования грязевулканических очагов. Тогда как разбавление метеорными водами происходит в основном на современном этапе деятельности грязевых вулканов.

Определенное влияние на формирование изотопного состава сопочных вод может оказывать и газовая составляющая продуктов грязевого вулканизма, которая в большом количестве присутствует в вулканическом канале в свободной и растворенной форме.

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

#### Список литературы

- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р.* Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2015. 322 с.
- Бродский А.И.* Химия изотопов. М.: АН СССР, 1957. 597 с.
- Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г. и др.* Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Таманского полуострова // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 1. С. 52–59.
- Ветштейн В.Е.* Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. Л.: Недра, 1982. 216 с.
- Гулиев И.С., Гусейнов Д.А., Фейзуллаев А.А.* Геохимические особенности и источники флюидов грязевых вулканов Южно-Каспийского осадочного бассейна в свете новых данных по изотопии С, Н и О // Геохимия. 2004. № 7. С. 729–800.
- Гуцало Л.К.* Оценка факторов фракционирования изотопов молекулы воды при подземном испарении // ДАН. 1993. Т. 333. № 6. С. 762–764.
- Ершов В.В.* Проблемы и методы геомониторинга и оценки опасности грязевулканической деятельности // Материалы 9-й Международной научно-практической конференции «ГЕОРИСК-2015». М.: РУДН, 2015. Т. 1. С. 458–463.
- Кендалл М., Стьюарт А.* Статистические выводы и связи. М.: Наука, 1973. 900 с.
- Лаврушин В.Ю., Корф А., Дейhle А., Степанец М.И.* Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
- 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.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. и др.* Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.
- Селецкий Ю.Б.* Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1978. № 3. С. 148–152.
- Селецкий Ю.Б.* Фильтрационные среды и предельные концентрации кислорода-18 в глубоких подземных водах // Водные ресурсы. 1987. № 4. С. 169–171.
- Селецкий Ю.Б.* Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1991. № 5. С. 133–138.
- Селецкий Ю.Б., Плотникова Р.И., Якубовский А.В., Исаев Н.В.* Дейтерий и кислород-18 в глубоких подземных водах Западно-Туркменского артезианского бассейна // Советская геология. 1984. № 3. С. 89–95.
- Федоров Ю.А.* Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод и литологический состав коллекторов (на примере Северного Кавказа) // Геохимия. 1989. № 9. С. 1359–1363.
- Ферронский В.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 632 с.
- Холлендер М., Вулф Д.* Непараметрические методы статистики. М.: Финансы и статистика, 1983. 518 с.
- Холодов В.Н.* Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
- Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В. и др.* Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. № 5. С. 81–95.

- Bottinga Y.* Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1969. V. 33. № 1. P. 49–64.
- Capozzi R., Picotti V.* Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted normal faults // *Terra Nova*. 2002. V. 14. № 5. P. 363–370.
- 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 114. P. 29–51.
- Dählmann A., de Lange G.J.* Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. V. 212. № 3–4. P. 377–391.
- Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P.* Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. V. 63. № 7–8. P. 1023–1038.
- Giggenbach W.F.* Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. V. 52. № 12. P. 2749–2765.
- Hyeong K., Capuano R.M.* Hydrogen isotope fractionation factor for mixed-layer illite/smectite at 60° to 150°C: New data from the northeast Texas Gulf Coast // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68. № 7. P. 1529–1543.
- Haese R.R., Hensen C., de Lange G.J.* Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin // *Marine Geology*. 2006. V. 225. № 1–4. P. 191–208.
- Hamada Y., Tanaka K., Miyata Y.* Geologic structure and geochemistry of Taiwanese mud volcanoes // *Journal of Geography*. 2009. V. 118. № 3. P. 408–423.
- Hensen C., Nuzzo M., Hornibrook E. et al.* Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz — indications for hydrothermal imprint // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. № 5. P. 1232–1248.
- 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*. New York, 1989. P. 99–117.
- Liu C.C., Jean J.S., Nath B. et al.* Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water-sediment interaction and groundwater arsenic enrichment // *Applied Geochemistry*. 2009. V. 24. № 9. P. 1793–1802.
- Madonia P., Grassa F., Cangemi M., Musumeci C.* Geomorphological and geochemical characterization of the 11 August 2008 mud volcano eruption at S. Barbara village (Sicily, Italy) and its possible relationship with seismic activity // *Natural Hazards and Earth System Sciences*. 2011. V. 11. № 5. P. 1545–1557.
- Martinelli G., Judd A.* Mud volcanoes of Italy // *Geological Journal*. 2004. V. 39. № 1. P. 49–61.
- Mastalerz V., de Lange G.J., Dählmann A., Feseker T.* Active venting at the Isis mud volcano, offshore Egypt: Origin and migration of hydrocarbons // *Chemical Geology*. 2007. V. 246. № 1–2. P. 87–106.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S. et al.* When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // *Marine and Petroleum Geology*. 2009. V. 26. № 9. P. 1704–1715.
- Minissale A., Magro G., Martinelli G. et al.* Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications // *Tectonophysics*. 2000. V. 319. № 3. P. 199–222.
- Motyka R.J., Pobeda R.J., Jeffrey A.* Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes in the Copper River basin, Alaska // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. V. 53. № 1. P. 29–41.
- Nakayama N., Ashi J., Tsunogai U. et al.* Sources of pore water in a Tanegashima mud volcano inferred from chemical and stable isotopic studies // *Geochemical Journal*. 2010. V. 44. № 6. P. 561–569.
- Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U. et al.* A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // *Applied Geochemistry*. 2011. V. 26. № 7. P. 1065–1076.
- O'Neil J.R., Kharaka Y.K.* Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1976. V. 40. № 2. P. 241–246.
- Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K. et al.* Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs // *Chemical Geology*. 2013. V. 347. P. 102–113.
- Savin S.M., Epstein S.* The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1970. V. 34. № 1. P. 25–42.
- Shinya T., Tanaka K.* Origin of materials erupting from mud volcano in Tokamachi City, Niigata Prefecture, Central Japan // *Journal of Geography*. 2009. V. 118. № 3. P. 340–349.
- You C.F., Gieskes J.M., Lee T. et al.* Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // *Applied Geochemistry*. 2004. V. 19. № 5. P. 695–707.

НИКИТЕНКО, ЕРШОВ

**GLOBAL PATTERNS IN FORMATION OF ISOTOPIC COMPOSITION  
( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) OF WATERS FROM MUD VOLCANOES**

**O.A. Nikitenko, V.V. Ershov**

*Institute of Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science,  
693022, Yuzhno-Sakhalinsk, Nauki, 1B*

The paper describes the analysis of global data on the isotopic composition of waters from about 120 world surface mud volcanoes. Frequency distribution for  $\delta^{18}\text{O}$  is bimodal, the most frequent values lie within the intervals (+1; +2)‰ and (+5; +6)‰. Frequency distribution for  $\delta\text{D}$  is asymmetric with a maximum lying within the range (-15; -10)‰. Midline angle factor of isotopic composition on the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram is close to 1. The authors suppose that the variety of isotopic composition of the mud volcanic waters is determined mainly by two processes: mixing of initial seawater with water formed during the dehydration of clay minerals and dilution by meteoric waters. The first process occurred predominantly on the stage of formation of mud volcanoes in the geological past, while the second process occurs on the modern stage of activity of mud volcanoes.

*Keywords: mud-volcanic waters, isotopic composition, deuterium, oxygen-18, isotope fractionation.*