КОРРЕЛЯЦИИ ИЗОТОПНЫХ И ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: ФАКТЫ И ГИПОТЕЗЫ

Никитенко О.А.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

АННОТАЦИЯ: Проанализированы корреляционные зависимости изотопных и химических параметров водной фазы продуктов деятельности Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Результаты анализа показали, что изотопный и химический состав грязевулканических вод контролируется активностью грифонов вулкана, а не только поступлением вод с разных глубинных горизонтов. Предложена гипотеза о влиянии свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана на изотопный состав сопочных вод.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время геохимические аспекты грязевулканической деятельности активно изучаются отечественными и зарубежными исследователями. Довольно много публикаций посвящено вопросам формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод. Очевидно, что изотопно-геохимические исследования водной фазы продуктов грязевулканической деятельности имеют большое значение для выяснения генезиса и условий формирования грязевых вулканов. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных данной проблематике, многие актуальные вопросы, касающиеся геохимических характеристик разгрузки подземных флюидов в грязевых вулканах, остаются нерешенными или вовсе не рассматриваются. Например, практически не затрагиваются вопросы эволюции состава геофлюидов в процессе восходящей миграции в вулканическом канале, фракционирования химических элементов и их изотопов на современных этапах развития грязевулканических систем, а также связи геохимических показателей с интенсивностью разгрузки подземных флюидов. Исследования подобного рода требуют проведения мониторинговых наблюдений (систематических опробований) на грязевом вулкане. В 2015 г. сотрудниками ЦКП ИМГиГ ДВО РАН впервые в мировой практике был проведен гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане [4].

Целью данной работы является анализ связей между изотопным и химическим составом грязевулканических вод на современном этапе деятельности грязевых вулканов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом данных исследований является Южно-Сахалинский грязевой вулкан – один из

самых крупных и наиболее активных грязевых вулканов о. Сахалин. В основу работы положены результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на данном грязевом вулкане в полевом сезоне 2015 г. Режимные опробования проводились на нескольких грифонах вулкана с периодичностью один раз в две недели. Исследуемые грифоны имели разную степень активности. Под активностью грифона понимается количество водогрязевой смеси и свободных газов, выделяемых из грифона за единицу времени. В ходе работ были выполнены исследования изотопных и гидрохимических параметров сопочных вод. Определение pH, удельной электрической проводимости, содержания основных анионов и катионов в грязевулканических водах выполнено в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН. Концентрации анионов (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) и катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) определялись методом ионной хроматографии, концентрация HCO_3^- – титриметрическим методом. Определения изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) исследуемых вод выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» методом инфракрасной лазерной спектроскопии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане показывают, что все исследуемые грифоны вулкана выносят на дневную поверхность воды гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого типа, минерализация которых составляет 20–25 г/л.

Режимные опробования разных грифонов вулкана позволили выявить некоторые различия их химического состава, несмотря на их близкое расположение – в пределах нескольких метров. В частности, было установлено, что в более активных грифонах концентрации Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- выше, чем в пассивных. В то же

время концентрация Cl^- примерно одинакова для всех грифонов, т.е. не зависит от их активности. Выявлены слабые вариации химического состава грязевулканических вод во времени, которые обусловлены разбавлением сопочных вод атмосферными осадками. При подмешивании метеорных вод наблюдалось снижение общей минерализации грязевулканических вод, а также уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . В связи с чем, последующая обработка полученных гидрохимических данных основывалась на разделении исследуемых вод на две группы. К первой группе были отнесены образцы вод, в которых концентрация хлорид-иона не превышала 4 г/л – разбавленные атмосферными осадками. Вторая группа включала неразбавленные образцы вод – с содержанием хлорид-иона более 4 г/л. Это позволило произвести наиболее корректную интерпретацию имеющихся данных. Поскольку при разбавлении дождевыми водами корреляционные зависимости изотопных и химических параметров сопочных вод имеют совершенно другие характеристики.

Изотопный и химический состав сопочных вод для большинства грязевых вулканов объясняется в основном смешением вод из нескольких источников разного генезиса – преимущественно седиментационных морских вод с инфльтрационными (метеорными) водами или

же водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов. Соответственно для вод многих грязевых вулканов мира характерна сильная положительная линейная корреляция между концентрациями Na^+ и Cl^- . Подобная зависимость для неразбавленных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана отсутствует (коэффициент корреляции близок к нулю). Однако отношение Na/Cl , являющееся одним из генетических коэффициентов подземных вод, в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана зависит от концентрации HCO_3^- . И при уменьшении концентрации HCO_3^- до значений близких к нулю, отношение Na/Cl снижается, приближаясь к значениям, характерным для морской воды (0.55).

Корреляционный анализ между изотопными и гидрохимическими параметрами сопочных вод показал, что содержание $\delta^{18}\text{O}$ в неразбавленных водах грязевого вулкана также коррелирует с концентрацией HCO_3^- , коэффициент линейной корреляции Пирсона равен 0,8 (рис. 1б). Тогда как с содержанием хлорид-иона данная зависимость отсутствует, коэффициент линейной корреляции Пирсона близок к нулю (рис. 1а). Кроме того, весьма высокая корреляционная связь $\delta^{18}\text{O}$ выявлена с концентрациями натрия, магния и бора, которые также имеют положительную корреляцию с содержанием HCO_3^- .

Рис. 1. Зависимость между содержанием $\delta^{18}\text{O}$ и концентрациями Cl^- (а) и HCO_3^- (б) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана: 1–7 – опробованные грифоны

Весьма вероятно, что на формирование описанных зависимостей повлияла специфическая геохимическая обстановка, обусловленная высокими концентрациями углекислоты в водах грязевого вулкана. Углекислый газ является преобладающим компонентом газовой фазы Южно-Сахалинского грязевого вулкана, его содержание изменяется от 64 до 84 об. %. Концентрация же метана составляет всего от 13 до 30 об. % [2].

Увеличение потока сопочных газов через канал вулкана приводит к повышению количества растворенного CO_2 в сопочных водах, что является причиной увеличения концентрации HCO_3^- , а также способствует более интенсивному выщелачиванию Na^+ , Mg^{2+} и бора из водовмещающих пород. При этом также происходит утяжеление сопочных вод по ^{18}O . Следовательно, можно говорить о том, что поступление CO_2 в канал вул-

кана является основным фактором метаморфизации сопочных вод. Это является альтернативной интерпретацией традиционному объяснению, согласно которому наблюдаемые вариации содержания Na^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , а также увеличение концентраций бора и ^{18}O в сопочных водах, рассматриваются как результат поступления подземных вод с более глубоких горизонтов.

Известно, что газовая составляющая продуктов грязевого вулканизма, может оказывать определенное влияние и на формирование изотопного состава грязевулканических вод [3]. На основании этого была предложена гипотеза о влиянии свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана на изотопный состав сопочных вод. Для проверки этой гипотезы и оценки масштабов влияния процессов изотопного обмена в системе «газ–вода», были выполнены модельные расчеты изотопного обмена грязевулканических вод с CO_2 (по кислороду-18) и с CH_4 (по дейтерию). Модельные расчеты выполнялись в соответствии с температурными условиями генерации сопочных вод и данными о коэффициентах фракционирования изотопов кислорода и водорода в системах « CO_2 –вода» и « CH_4 –вода» [5, 6]. По имеющимся данным, температура генерации вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, рассчитанная по разным гидрохимическим и изотопным геотермометрам, находится в диапазоне от 70 до 170°C [1]. Важнейшим моментом для подобных модельных расчетов является представление о первичном изотопном составе компонентов системы, который будет принят за исходную точку в дальнейшей эволюции изотопных параметров. Будем исходить из предположения, что воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана трансформиро-

вались из захороненных при седиментации морских вод. При этом формирование изотопного состава сопочных вод обусловлено комбинацией нескольких процессов: смешения с метеорными и дегидратационными водами, изотопного обмена по кислороду-18 с водовмещающими породами [1]. В связи с этим, при расчетах за исходные параметры $\delta^{18}\text{O}$ и δD сопочных вод были приняты значения в интервалах (+2; +6) и (-50; -30) ‰ SMOW соответственно. Следует также отметить, что реальные значения $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ для Южно-Сахалинского грязевого вулкана нам не известны. Поэтому при расчетах использовались значения $\delta\text{D}-\text{CH}_4$, характерные для большинства грязевых вулканов мира (150-200 ‰ SMOW). Значения же $\delta^{18}\text{O}-\text{CO}_2$ для грязевых вулканов вовсе не установлены. Поэтому значение $\delta^{18}\text{O}-\text{CO}_2$ оценивалось по изотопному составу осадочных морских карбонатов и принято за +35 ‰ SMOW.

Результаты расчетов показали, что при заданных параметрах изотопный обмен с метаном не приводит к возрастанию значений δD в сопочных водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Для этого необходимо иметь более высокое содержание дейтерия в метане, которое не характерно для грязевых вулканов. В свою очередь, изотопное переуравновешивание в системе « CO_2 –вода» может оказывать не менее сильное влияние на значения $\delta^{18}\text{O}$ воды, чем процессы изотопного обмена с водовмещающими породами.

На рисунке 2а показаны расчетные линии изменения изотопного состава грязевулканических вод (с первичными характеристиками $\delta^{18}\text{O} = 3\text{‰}$) при взаимодействии с CO_2 .

Рис. 2. Модельные расчеты для изотопного обмена ^{18}O между CO_2 и грязевулканическими водами: 1 – расчетные линии изотопного равновесия грязевулканических вод по кислороду-18; 2 – относительная доля кислорода газовой фазы в системе (1а – 40%, 2а – 30%, 3а – 20%, 4а – 10%); 3 – исходный изотопный состав ^{18}O грязевулканических вод (16 – 2‰, 26 – 4‰, 36 – 6‰); 4 – диапазон температур генерации вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана по изотопным и гидрохимическим геотермометрам.

При заданных параметрах положительный изотопный кислородный сдвиг наступает при температурах около 70°C. При этом, величина изотопного кислородного сдвига контролируется параметрами системы.

В результате повышения объемов CO₂, поступающего в канал вулкана, величина изотопного сдвига будет увеличиваться. На рисунке 2б показаны расчетные линии изменения изотопного состава грязевулканических вод (с разными первичными характеристиками – значение $\delta^{18}\text{O}$ изменяется от 2‰ до 6‰ SMOW) при взаимодействии с CO₂. Видно, что исходный изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ воды влияет на величину изотопного сдвига – для воды с большим начальным значением $\delta^{18}\text{O}$ положительный кислородный сдвиг будет наступать при более высоких температурах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные наглядно подтверждают, что вариации химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, а также их утяжеление по ^{18}O могут быть обусловлены процессами, происходящими в системе «вода–порода–газ», которой является подводящий канал грязевого вулкана. Избыточное количество углекислого газа создает специфическую геохимическую обстановку в системе, способствуя миграции химических элементов и их перераспределению между фазами грязевулканического вещества.

На основании модельных расчетов установлено, что изотопное переуравновешивание в системе «CO₂–вода» может оказывать влияние на изотопный состав сопочных вод, приводя к

существенным изотопным сдвигам. На основании этого можно предположить, что грязевулканические воды вовлекаются в процесс изотопного обмена по кислороду-18 с CO₂ на современном этапе деятельности грязевого вулкана.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-35-00177.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 годов) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – № 4–1. – 2017. – С. 110-120.
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 // Доклады Академии наук. – № 2. – Т. 440. – 2011. – С. 256-261.
3. Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеев А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – № 2. – 2005. – С. 143-158.
4. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // Доклады Академии наук. – № 5. – Т. 477. – 2017. – С. 586-589.
5. Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // Journal of Physical Chemistry. – Vol. 72. – № 3. – 1968. – P. 800-808.
6. 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. – Vol. 33. – № 1. – 1969. – P. 49-64.

CORRELATIONS OF ISOTOPE AND HYDROCHEMICAL PARAMETERS OF MUD VOLCANOES: FACTS AND HYPOTHESES

Nikitenko O.A.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

ABSTRACT: The author has analyzed the correlations of isotopic and chemical parameters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano waters. The results of the analysis showed that the isotopic and chemical composition of mud-volcanic waters is controlled not only by the flow of water from different depth horizons, but also by the activity of the gryphons. A hypothesis is proposed about the influence of free gas Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano on the isotopic composition of mud-volcanic water.