

УДК 540.42

## ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТИПИЗАЦИИ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ

Никитенко Ольга Александровна<sup>1</sup>,  
nikitenko.olga@list.ru

Ершов Валерий Валерьевич<sup>1</sup>,  
valery\_ershov@mail.ru

<sup>1</sup> Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН,  
Россия, 693022, г. Южно-Сахалинск, ул. Науки, 1Б.

**Актуальность** исследования определяется отсутствием на сегодняшний день эффективных критериев, позволяющих типизировать флюидные системы в соответствии с их составом, геологической локализацией и динамикой разгрузки подземных флюидов на земную поверхность. Исследования химического и изотопного состава разгружающихся вод позволят определить общность и различия флюидных систем разных типов, а также охарактеризовать протекающие в них основные геохимические процессы. Это необходимо для теоретического осмысления механизмов и закономерностей деятельности разных флюидопроявлений. Вопросы гидрогеохимической типизации имеют также важное практическое значение, так как разные флюидные системы предполагают разные сценарии развития связанных с ними опасных геологических процессов. Кроме того, некоторые флюидопроявления связаны с процессами генерации и миграции углеводородов, что может использоваться в качестве одного из поисковых признаков при геологоразведочных работах.

**Цель** исследования заключается в определении возможных критериев разделения флюидных систем разных типов по гидрогеохимическим данным.

**Объекты:** воды из различных систем фокусированной разгрузки подземных флюидов – осадочно-углеводородных (грязовые вулканы и термоминеральные источники), осадочно-гидротермальных (геотермальные просачивания Salton Sea и Lusi) и гидротермально-магматических (грязовые котлы и гидротермы на магматических вулканах).

**Методы.** Определение концентраций основных анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в исследуемых водах проводилось методом ионной хроматографии, содержание  $\text{HCO}_3^-$  определялось титриметрическим методом, содержание бора анализировалось спектрофотометрическим методом. Определения изотопного состава вод ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) выполнены методом инфракрасной лазерной спектроскопии. Последующая обработка гидрогеохимических данных проводилась с применением методов математической статистики. Сравнительный анализ вод флюидных систем разных типов выполнен при помощи общепринятых геохимических диаграмм.

**Результаты.** Выполнен сравнительный анализ широкого комплекса гидрогеохимических показателей для осадочно-углеводородных, осадочно-гидротермальных и гидротермально-магматических флюидных систем. Установлено, что эти показатели для исследуемых подземных вод имеют довольно большой разброс значений. Соответственно, для некоторых флюидных систем отсутствует явно выраженная дифференциация по анализируемым физико-химическим показателям. В частности, не обнаруживаются существенные различия в химическом составе вод грязовых вулканов и осадочно-гидротермальной системы Lusi. Это оставляет открытым вопрос о возможности разделения этих флюидных систем на основе только гидрогеохимических данных или же ставит под сомнение правильность априорных утверждений об их различном генезисе. В то же время гидротермально-магматические системы характеризуются уникальными гидрогеохимическими свойствами, которые в значительной степени отличаются от флюидных систем других типов. Наиболее информативными признаками для них являются показатель pH, который в основном изменяется от ультракислых до кислых значений, и геохимический тип вод, характеризующийся смешанным катионным составом с высоким содержанием алюминия и железа. Кроме того, практически все изученные воды характеризуются высоким содержанием бора и лития, но диапазоны их концентраций часто пересекаются. При этом источники поступления этих химических элементов для флюидных систем областей современного магматического вулканизма отличаются от флюидных систем, связанных с осадочными бассейнами. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости уточнения или пересмотра существующих геохимических классификаций флюидных систем.

### Ключевые слова:

Флюидные системы, подземные воды, химический состав, генезис, геохимические классификации, взаимодействие вода–порода–газ.

### Введение

Проблемы генезиса подземных флюидов и физико-химические условия их образования на сегодняшний день являются одними из актуальных в области наук о Земле. Фундаментальное и практическое значение этого направления исследований не вызывает сомнений, так как с флюидодинамическими процессами генетически связаны месторождения многих полезных ископаемых, в том числе месторождения нефти и газа. В земной коре содержатся флюиды, различающиеся по своему составу и происхождению.

Поэтому не менее актуальной задачей на сегодняшний день является поиск критериев, позволяющих разграничивать флюидные системы в соответствии с их составом, геологической локализацией и динамикой разгрузки подземных флюидов на земную поверхность.

Для определения генезиса флюидных систем относительно простой и информативной является их геохимическая специализация. Ранее в работе [1] на основании газогеохимических особенностей флюидов, а также в соответствии с геологическими условиями

их распространения было предложено разделять флюидные системы на три типа – гидротермально-магматические (Volcano & Hydrothermal Geothermal), осадочно-гидротермальные (Sediment-Hosted Hydrothermal) и осадочно-углеводородные (Hydrocarbon Sedimentary). Гидротермально-магматические системы распространены в районах активного магматического вулканизма и локализируются в толщах вулканогенных пород. В газовых выбросах таких систем преобладает  $\text{CO}_2$  мантийного или метаморфического генезиса. Осадочно-углеводородные системы образуются в районах с большой мощностью осадочных отложений, обогащенных органическим веществом. Газовый состав выбросов осадочно-углеводородных систем главным образом представлен  $\text{CH}_4$  микробиального и/или термогенного генезиса с долей термогенного  $\text{CO}_2$  до 10 об. %. В свою очередь, осадочно-гидротермальные системы определены как гибридные (промежуточные) флюидные системы, локализованные в областях взаимодействия вулканогенных и осадочных геологических формаций. В газовых выбросах осадочно-гидротермальных систем преобладает мантийный или метаморфический  $\text{CO}_2$  (более 50 об. %) и  $\text{CH}_4$ , как правило, термогенного происхождения (не менее 1–2 об. %, но может достигать и 30–40 об. %).

Анализ работы [1] показывает, что границы между флюидными системами разных типов, основанные на их газогеохимических и геологических признаках, являются довольно нечеткими, и этот вопрос требует проведения дополнительных исследований. Например, все грязевые вулканы в указанной работе относятся к осадочно-углеводородному типу, отделяя их от внешне схожих с ними осадочно-гидротермальных систем. К осадочно-гидротермальным системам было предложено относить, в частности, флюидную систему Lusi, которая изначально считалась грязевым вулканом [2]. Проведенный нами ранее сравнительный анализ геохимических данных Южно-Сахалинского грязевого вулкана и осадочно-гидротермальных систем Salton Sea и Lusi показал, что эти флюидопроявления имеют схожие геохимические признаки [3]. На этом основании можно предположить, что некоторые грязевые вулканы будут обладать признаками как осадочно-углеводородных, так и осадочно-гидротермальных флюидных систем.

Известно, что различные источники и условия формирования подземных флюидов, а также степень активности флюидных систем в той или иной степени находят отражение в изотопном и химическом составе разгружающихся вод [4–10]. Нередко изотопные и геохимические исследования вод флюидных систем (в сочетании с газогеохимическими данными) применяют для оценки вклада мантийного, корового или метаморфогенного источников, входящих в состав флюида. В этой связи целью настоящей работы являлось определение возможных критериев разделения флюидопроявлений на разные типы на основе гидрогеохимических данных. Кроме того, анализ гидрогеохимических показателей позволяет определить специфические геохимические процессы, обуславливающие формирование химическо-

го состава подземных вод, который характерен для флюидных систем того или иного типа. Это во многом поможет приблизиться к пониманию механизмов образования флюидных систем, а также установить закономерности их геологической эволюции.

Флюидная активность недр проявляется в многообразии геоморфологических форм разгрузки подземных флюидов на земную поверхность – в виде термальных источников, грязевых вулканов, грязевых котлов на магматических вулканах и т. д. Эти геоморфологические характеристики часто используются для разграничения (классификации) флюидных систем. Очевидно, что разграничение, основанное только на морфологии геологических объектов, является достаточно субъективным. Нередки случаи, когда к грязевым вулканам некоторые исследователи относят грязевые котлы и грифоны на магматических вулканах, что вызывает путаницу при обсуждении вопросов, касающихся, например, распространенности и закономерностей географического распределения грязевых вулканов на планете [11]. В данной работе будет рассмотрена возможность идентификации флюидных систем разных типов по изотопному и химическому составу их водной компоненты.

Заметим также, что наши исследования затрагивают важный прикладной аспект, который касается прогноза катастрофических явлений, связанных с флюидной активностью недр. Известно, что пароксизмальная активность некоторых флюидных систем сопровождается масштабными деформациями земной поверхности и выбросом больших объемов разжиженной сопочной брекчии (грязевые вулканы) или пирокластики (магматические вулканы). В этой связи такие флюидопроявления необходимо учитывать в качестве потенциально опасного природного фактора при проектировании инженерных объектов. Разные флюидные системы имеют разные масштаб и периодичность выбросов. Кроме того, некоторые из них (грязевые вулканы) рассматриваются как признак нефтегазоносности земных недр. Поэтому важной задачей здесь также выступает возможность геохимической идентификации разгружающихся подземных флюидов и определение типа флюидной разгрузки.

#### Объекты и методы исследования

В настоящей работе для выявления критериев разделения разных типов флюидных систем по геохимическим признакам проводился сравнительный анализ химического и изотопного состава их водной компоненты. Сравнение проводилось на основе собственных и опубликованных [12–24] гидрогеохимических данных. В ходе данного исследования было изучено около 300 проб из различных проявлений фокусированной разгрузки подземных флюидов, включая гидротермы на магматических вулканах, грязевые вулканы, а также термоминеральные источники. Используя типизацию, предложенную в работе [1], мы разделяем исследуемые флюидные системы на три группы – осадочно-углеводородные, осадочно-гидротермальные и гидротермально-магматические.

В качестве объектов исследования, соответствующих осадочно-углеводородному типу флюидных систем, были выбраны грязевые вулканы Азербайджана, Керченского п-ова, а также Южно-Сахалинский грязевой вулкан и Дагинское месторождение термоминеральных вод на о. Сахалин. Азербайджан является крупнейшим в мире районом развития грязевого вулканизма. По современным оценкам здесь насчитывается около 200 наземных и более 150 подводных вулканов [11]. С геотектонической позиции грязевой вулканизм в Азербайджане соответствует Южно-Каспийскому осадочному бассейну, в пределах которого мощность мезозой-кайнозойских осадочных отложений может составлять 25–30 км [25]. Грязевые вулканы Керченского п-ова входят в состав крупной Керченско-Таманской грязевулканической провинции, на территории которой насчитывается около 100 вулканов. В геотектоническом отношении провинция расположена на периферии Индоло-Кубанского прогиба, разрез которого сложен осадочной толщей палеоцен-четвертичного возраста, мощность которой достигает 11 км [20]. На о. Сахалин выделяют четыре грязевулканических участка: Южно-Сахалинский и Лесновский грязевые вулканы – на юге, вулкан Восточный и группа Пугачевских вулканов – в центральной части, Дагинское грязевулканическое проявление – на севере [26]. Районы грязевого вулканизма на о. Сахалин расположены в пределах крупных осадочных бассейнов, мощность осадочной толщи в которых составляет около 8–10 км [27]. В данной работе использовались гидрогеохимические данные для Южно-Сахалинского грязевого вулкана и термоминеральных источников, расположенных в непосредственной близости с Дагинским грязевулканическим проявлением. Южно-Сахалинский грязевой вулкан является одним из наиболее крупных и активных грязевых вулканов в регионе. Кроме того, проведение многолетних наблюдений за деятельностью Южно-Сахалинского грязевого вулкана позволило получить представительные гидрогеохимические данные для этого вулкана. Рассматриваемые в настоящей работе Дагинские термоминеральные источники расположены на расстоянии всего нескольких сотен метров от одноименного грязевулканического проявления, поэтому мы имеем основание считать, что они единого генезиса. Поскольку химический и изотопный состав вод Дагинских термальных источников изучен в гораздо большей степени по сравнению с грязевулканическими водами на данном участке, то в работе мы используем данные, полученные для термальных источников.

К осадочно-гидротермальному типу флюидных систем были отнесены геотермальные просачивания Salton Sea (США, Калифорния) и Lusi (Индонезия, о. Ява). Геотермальная система Salton Sea расположена в осадочном бассейне в пределах прогиба Salton Trough между разломом San Andreas и северной оконечностью рифта Калифорнийского залива [21]. Флюидная система Salton Sea связана с четвертичными магматическими интрузиями, которые оказывают существенное влияние на температурный режим системы. Флюидная система Lusi расположена в заду-

говом осадочном бассейне Северо-Восточной Явы, рядом с вулcano-магматическим комплексом Arjuno-Welirang [24]. Эта система изначально считалась грязевым вулканом, которые, к слову, довольно широко распространены в этой части о. Ява. Локализация флюидной системы Lusi в осадочном бассейне, характеризующемся высокими скоростями седиментации, обогащенностью осадков органическим веществом, а также наличием многочисленных разломов, с большой вероятностью указывает на ее генетическую принадлежность к грязевым вулканам. Однако по результатам последних геохимических и сейсмических исследований был сделан вывод, что гидротермальные флюиды из вулcano-магматического комплекса Arjuno-Welirang питают Lusi через систему разломов Watukosek [28, 29]. На этом основании авторами работы [1] было предложено считать Lusi осадочно-гидротермальной системой.

Для характеристики гидротермально-магматических систем были исследованы гидротермы на магматических вулканах Камчатки и Курильских о-вов. Курило-Камчатская островная дуга является областью интенсивного новейшего магматического вулканизма. В этом регионе насчитывается несколько десятков геотермальных систем, связанных с плейстоценовыми и голоценовыми вулканами [30]. Вмещающими породами для гидротермально-магматических систем Курило-Камчатской островной дуги являются вулканические образования неоген-четвертичного возраста [30]. Здесь наблюдается большое разнообразие вулканических пород – от строводужных толеитов, до известково-щелочных серий [31]. В целом вулканогенные образования на Курильских островах представлены преимущественно андезибазальтами и андезитами (60–70 %), тогда как на Камчатке – в основном базальтами (около 50 %) [31]. В данной работе мы анализируем гидрогеохимические данные для гидротермальных систем вулканов Мутновский (п-ов Камчатка), Узон (п-ов Камчатка), Головнина (о. Кунашир), Менделеева (о. Кунашир), Баранского (о. Итуруп). Перечисленные вулканы характеризуются интенсивной сольфатарной и гидротермальной деятельностью. Очаги разгрузки подземных флюидов здесь представлены термальными источниками, грязевыми котлами, паргазовыми струями (фумаролами) и гейзерами.

В настоящей работе, помимо литературных данных [12–24], для грязевых вулканов Азербайджана, Керченского п-ова, Южно-Сахалинского грязевого вулкана, а также для грязевых котлов на магматических вулканах Головнина, Менделеева и Баранского использовались собственные гидрогеохимические данные, полученные авторами в 2015–2019 гг. Химико-аналитические исследования водных проб (определение pH и содержания основных элементов ионно-солевого состава) были выполнены в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН. Концентрации катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) определялись методом ионной хроматографии, содержание  $\text{HCO}_3^-$  – титриметрическим методом, содержание бора – спектрофотометрическим

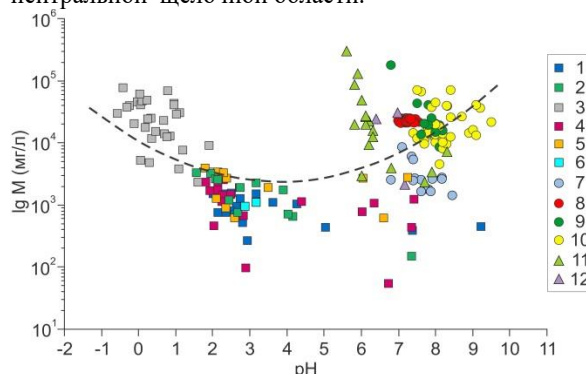
методом. Определение изотопного состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) в исследуемых водах выполнено в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» методом инфракрасной лазерной спектроскопии. Последующая обработка и сравнительный анализ гидрогеохимических данных проводились с применением методов математической статистики, а также с использованием общепринятых геохимических диаграмм.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Сравнительный анализ вод флюидных систем разных типов показал, что они характеризуются большим разбросом физико-химических параметров. Общая минерализация исследуемых вод изменяется в широких пределах: от нескольких десятков миллиграммов до сотен граммов на литр. При этом минерализация вод в пределах каждого типа флюидных систем может довольно сильно отличаться. Наибольшие колебания минерализации установлены для вод флюидных систем, расположенных в районах активного магматического вулканизма (коэффициент вариации составляет 176 %). Содержание растворенных солей в них изменяется от 0,05 до 75,8 г/л. Максимальная минерализация здесь отмечается в водах грязевых котлов Донного фумарольного поля на вулкане Мутновский за счет высокой концентрации  $\text{Cl}^-$  (до 74 г/л). Минерализация вод осадочно-гидротермальных систем находится в интервале от 2,1 до 296,4 г/л (коэффициент вариации составляет 131 %). Стоит отметить, что соленость вод флюидной системы Lusi не превышает 36 г/л, тогда как воды флюидной системы Salton Sea характеризуются значительным разбросом минерализации, которая в нескольких пробах достигает концентрации крепких рассолов. Наиболее низкий коэффициент вариации для минерализации наблюдается в водах флюидных систем осадочно-углеводородного типа (коэффициент вариации составляет 91 %). Воды грязевых вулканов имеют минерализацию от 4,5 до 175,4 г/л. При этом для большинства грязевулканических вод содержание растворенных солей находится в диапазоне от 10 до 25 г/л. Минерализация термальных вод Дагинского месторождения изменяется незначительно и находится в интервале от 1,4 до 8,5 г/л.

Показатель pH в водах исследуемых флюидных систем также сильно варьирует: от ультракислых до щелочных значений. Сопоставление величины pH с логарифмом минерализации ( $\lg M$ ) показывает, что между данными параметрами имеется довольно отчетливая зависимость, которую приближенно можно аппроксимировать параболической кривой (рис. 1). При этом фигуративные точки на диаграмме pH– $\lg M$  образуют два достаточно обособленных поля. Воды гидротермально-магматических систем по величине pH в основном находятся в ультракислой–кислой области за исключением небольшого количества образцов, для которых реакция среды изменяется от нейтральной до щелочной. Воды грязевых вулканов, термальных источников Дагинского месторождения, а также Salton Sea и Lusi, напротив, характеризуются

более высоким уровнем pH и располагаются в околонейтральной–щелочной области.



**Рис. 1.** Соотношение общей минерализации и pH в водах флюидных систем разных типов: 1 – грязевые котлы вулкана Узон (п-ов Камчатка); 2 – грязевые котлы вулкана Мутновский, Северо-Мутновское фумарольное поле (п-ов Камчатка); 3 – грязевые котлы вулкана Мутновский, Донное фумарольное поле (п-ов Камчатка); 4 – грязевые котлы и термальные источники вулкана Головинна на берегах оз. Кунашир; 5 – грязевые котлы и термальные источники вулкана Менделеева (о. Кунашир); 6 – грязевые котлы и термальные источники вулкана Баранского (о. Итуруп); 7 – термоминеральные источники Дагинского месторождения (о. Сахалин); 8 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан (о. Сахалин); 9 – грязевые вулканы Азербайджана; 10 – грязевые вулканы Керченского п-ова; 11 – геотермальная система Salton Sea (Калифорния, США); 12 – геотермальная система Lusi (о. Ява, Индонезия). Пунктирной линией показан аппроксимирующий тренд

**Fig. 1.** Ratio of total mineralization and pH in waters from different types of fluid systems: 1 – mud pools of Uzon volcano (Kamchatka Peninsula); 2 – mud pools of Mutnovsky volcano, North-Mutnovsky fumarolic field (Kamchatka Peninsula); 3 – mud pools of Mutnovsky volcano, Donnoe fumarolic field (Kamchatka Peninsula); 4 – mud pools and thermal springs of Golovnin volcano (Kunashir Island); 5 – mud pools and thermal springs of Mendeleev volcano (Kunashir Island); 6 – mud pools and thermal springs of Baransky volcano (Iturup Island); 7 – thermomineral springs of Daginsky deposit (Sakhalin Island); 8 – Yuzhno-Sakhalinsky mud volcano (Sakhalin Island); 9 – mud volcanoes of Azerbaijan; 10 – mud volcanoes of Kerch Peninsula; 11 – geothermal system Salton Sea (California, USA); 12 – geothermal system Lusi (Java Island, Indonesia). The dotted line shows the approximating trend

На диаграмме Пайпера для исследуемых вод также наблюдается определенная дифференциация (рис. 2). Для вод гидротермально-магматических флюидных систем отмечается наибольшая контрастность в распределении основных солеобразующих компонентов. Анионный состав вод грязевых котлов и термальных источников на магматических вулканах представлен главным образом  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , долевое соотношение которых в разных источниках может довольно сильно

изменяться. В редких случаях среди анионов может доминировать  $\text{HCO}_3^-$ , например, в некоторых термальных источниках вулкана Головнина, расположенных на берегах озера Кипящее. По содержанию катионов воды гидротермально-магматических систем еще более неоднородны. Для вод этой группы в основном характерен смешанный катионный состав с повышенным содержанием  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Кроме базовых катионов, в водах гидротермально-магматических систем постоянно присутствуют Al и Fe, которые в большинстве случаев играют преваляющую роль в их катионном составе. Помимо этого, отличительной особенностью термальных вод зон активного магматического вулканизма являются высокие концентрации кремния, которые в среднем на порядок выше, чем в водах осадочно-гидротермальных и осадочно-углеводородных систем.

Между тем воды осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем довольно схожи по своему химическому составу. В катионном составе вод грязевых вулканов доминирует  $\text{Na}^+$ , ведущими анионами являются  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Воды Дагинских термоминеральных источников характеризуются практически исключительным преобладанием  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в своем составе. Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в работах [21, 23, 24] для вод Salton Sea и Lusi не определялась. Поэтому в нашей работе для вод этих флюидных систем  $\text{HCO}_3^-$  был определен расчетным путем по уравнению электронейтральности водного раствора (с учетом известных значений pH для этих вод). Согласно нашим расчетам в водах Salton Sea и Lusi доля  $\text{HCO}_3^-$  в составе анионов невысока, преобладающим анионом здесь является  $\text{Cl}^-$ , а среди катионов доминирует  $\text{Na}^+$ . Ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в водах как осадочно-углеводородных, так и осадочно-гидротермальных систем имеют подчиненное значение.

Особенности накопления основных солеобразующих компонентов в водах флюидных систем разного типа указывают на влияние различных факторов и процессов на формирование их химического состава. Анионный состав растворов грязевых котлов и термальных источников на магматических вулканах свидетельствует о том, что они представляют собой смесь различных кислот – главным образом соляной и серной. Такие кислые растворы гидротермально-магматических систем образуются в результате адсорбции подземными водами (преимущественно атмосферно-инфильтрационного генезиса) вулканических газов, содержащих соединения хлора и серы [16]. В результате эксплозивных извержений магматические вулканы выбрасывают большое количество кислых газов –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и др. [32]. Кроме того, в межэруптивный период многие вулканы также выносят значительное количество магматических газов в атмосферу. Вулканические газы поглощаются в недрах гидротермальной системы и образуют кислые (ультракислые) термальные растворы преимущественно сульфатного и/или хлоридного составов. При этом существенные колебания в весовом соотношении  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в водах исследуемых гидротермаль-

ных систем отражают разное соотношение в них магматических хлора и серы. Так, например, для термальных вод вулканов Мутновский (Северо-Мутновское фумарольное поле), Головнина и Узон характерно преобладание  $\text{SO}_4^{2-}$  с соотношениями  $\text{Cl}/\text{SO}_4$ , равными в среднем 0,04, 0,1 и 0,2 соответственно. Тогда как в термальных водах вулканов Менделеева и Баранского доминирует  $\text{Cl}^-$  – соотношения  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  в среднем составляют 3,0 и 5,0 соответственно. Для вод грязевых котлов Донного фумарольного поля на вулкане Мутновский характерны наиболее высокие концентрации  $\text{Cl}^-$  с соотношением  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  в среднем около 22. Такие существенные различия в химическом составе вод грязевых котлов Северо-Мутновского и Донного фумарольных полей обусловлены неоднородностью газовой разгрузки в пределах вулкана Мутновский [33]. В частности, в гидротермальных газах Донного поля установлено максимальное содержание  $\text{HCl}$  с наиболее высоким отношением  $\text{HCl}/\text{S}$ . Таким образом, высокое отношение  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  в водах грязевых котлов Донного фумарольного поля является следствием высокохлоридного состава магматических газов на данном участке вулкана Мутновский. Отметим, что соотношения различных компонентов в вулканических газах ( $\text{SO}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2/\text{HF}$  и др.) изменяются в зависимости от активности магматических вулканов, что делает их хорошими прогностическими признаками извержений [32]. Такие изменения газового состава в процессе вулканической деятельности также могут объяснять наблюдаемую высокую гидрохимическую вариабельность гидротермально-магматических систем.

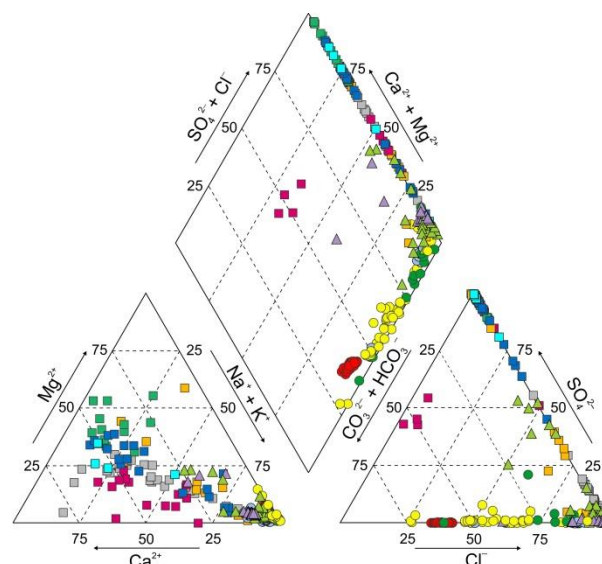


Рис. 2. Диаграмма Пайпера химического состава вод флюидных систем разных типов. Условные обозначения – на рис. 1

Fig. 2. Piper diagram of chemical composition of waters from different types of fluid systems. Legend is in Fig. 1

Катионный состав вод гидротермально-магматических систем, как правило, формируется в результате растворения водовмещающих пород под

действием растворов с низким рН. Насыщенность вод гидротермально-магматических систем кислыми вулканическими газами определяет развитие процессов кислотного выщелачивания водовмещающих пород и последующее накопление химических элементов в водном растворе. Следовательно, немаловажным фактором при формировании вод гидротермально-магматических систем является состав водовмещающих пород. Петрохимическими особенностями пород исследуемых вулканов Курило-Камчатского региона являются повышенные содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и сравнительно низкие концентрации  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  [12, 34, 35]. В работе [35] на примере геотермальной системы вулкана Баранского проанализированы закономерности изменения химического состава эффузивных пород под влиянием кислых (ультракислых) термальных вод и установлено, что сульфатные и сульфатно-хлоридные термальные воды выщелачивают из породы большинство петрогенных компонентов, среди которых  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Согласно результатам, полученным в работе [35], следует ожидать, что концентрации  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в водах гидротермально-магматических систем будут увеличиваться совместно с повышением кислотности водных растворов. Действительно, для вод флюидных систем данного типа установлены отрицательные корреляционные зависимости между концентрациями  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ . Наиболее тесная зависимость с рН выявлена для  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$  (коэффициенты ранговой корреляции Спирмена равны  $-0,85$  и  $-0,71$  соответственно). В то же время для пары рН и кремний, который в большом количестве содержится в вулканических породах, подобная корреляция отсутствует. Это объясняется тем, что минеральные формы кремнезема характеризуются относительно низкой растворимостью, т. е. достаточно быстро достигается соответствующий предел насыщения водных растворов. А основными факторами, влияющими на переход кремния в водный раствор в кислой среде, являются температура и давление [36, 37]. Кроме того, кремниевые кислоты диссоциируют при высоких значениях рН, поэтому при прочих равных условиях концентрация растворенного кремнезема будет выше в более щелочной области [38].

Для вод осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем отмечается практически идентичное поведение основных солеобразующих компонентов, что, вероятно, может свидетельствовать о схожем механизме образования флюидных систем этих двух типов. Прежде всего, для рассматриваемых вод наблюдается тесная корреляционная зависимость между содержанием  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Для вод грязевых вулканов коэффициент корреляции Спирмена между концентрациями  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  составляет  $0,54$ , для термальных вод Дагинского месторождения –  $0,99$ , для вод Salton Sea и Lusi –  $0,98$ . Закономерный рост концентраций ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  указывает на единый источник поступления данных макрокомпонентов в водный раствор. В первую очередь положительную линейную корреляцию между  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$

можно рассматривать в качестве одного из признаков, что основным источником водной компоненты данных флюидных систем являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, которые в зависимости от показателя общей минерализации испытывали концентрирование или разбавление пресными водами. Одним из наиболее значимых процессов, способных привести к существенному опреснению вод бассейнов седиментации, являются реакции перекристаллизации смектита в иллит, которые сопровождаются выделением в поровое пространство большого количества низкоминерализованных вод [39]. Однако химический состав вод осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем довольно сильно отличается от стандартного состава морской воды не только по показателю общей минерализации, но и по соотношению основных катионов и анионов. Нормирование концентраций основных компонентов ионно-солевого состава по содержанию хлора показало, что для этих вод отмечается общая тенденция к истощению  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и обогащению  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  относительно морской воды. Концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в исследуемых водах во многом регулируется карбонатно-кальциевым равновесием, поэтому какой-либо отчетливой тенденции по данному показателю не наблюдается. Известно, что наряду с процессами разбавления и испарительного концентрирования, воды осадочных бассейнов, начиная со стадии диагенеза, претерпевают значительные изменения химического состава. Поэтому наблюдаемые изменения химического состава седиментационных вод могут быть следствием широкого спектра геохимических процессов, протекающих в системе «вода–порода–газ–органическое вещество». Это растворение (конгруэнтное и инконгруэнтное) водовмещающих пород, гидролиз, сорбция–десорбция элементов из обменного комплекса глин, вторичное минералообразование, растворение подземных газов, биогеохимическая активность и др. Интенсивность протекания перечисленных процессов определяет разную степень метаморфизации исходных вод, питающих каждую из флюидных систем, и наблюдаемые относительные различия их гидрогеохимических параметров.

Геохимический облик седиментационных вод определяется множеством факторов, среди которых немаловажная роль принадлежит составу растворенных газов. Большое влияние на процессы взаимодействия в системе «вода–порода–газ» оказывает концентрация растворенного в водах  $\text{CO}_2$ , который активно вступает в реакцию с водовмещающими породами, вызывая растворение, осаждение и преобразование минералов [39, 40]. Основными компонентами газового состава рассматриваемых осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем являются  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в разном соотношении. Самые высокие концентрации  $\text{CO}_2$  наблюдаются в составе свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана – от 60 до 95 об. % [41], Salton Sea – от 97 до 99 об. % [23], а также Lusi – от 25 до 88 об. % [42]. В газах грязевых вулканов Керченского п-ова доминирует  $\text{CH}_4$ , при

этом доля  $\text{CO}_2$  в некоторых вулканах может достигать 90 об. %, но в среднем по региону его концентрация составляет около 14 об. % [43]. Грязевулканические газы в Азербайджане содержат меньше всего  $\text{CO}_2$  – 1,6 об. %, но в отдельных вулканах его содержание может доходить до 12 об. % [43]. Выходы газов в пределах термальных источников Дагинского месторождения состоят преимущественно из  $\text{CH}_4$ , концентрация которого варьирует от 83 до 93 об. %, тогда как содержание  $\text{CO}_2$  в них минимально и не превышает 2 об. % [19].

Разную степень метаморфизации вод осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем наиболее существенно отражают концентрации  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Максимальное обогащение  $\text{Na}^+$  характерно для вод грязевых вулканов – отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  в них значительно превышает этот показатель для морской воды (который равен 0,55). При этом отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  в водах разных грязевулканических провинций изменяется в довольно широких пределах. Для вод вулканов Азербайджана  $\text{Na}/\text{Cl}$  составляет в среднем 0,88, для вод вулканов Керченского п-ова – 1,02, для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана – 1,48. В термальных водах Дагинского месторождения отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  несколько ниже, чем в водах грязевых вулканов, и в среднем составляет 0,72, что в целом является довольно близким к значению данного показателя для морской воды. В свою очередь, для вод флюидных систем Salton Sea и Lusi отношения  $\text{Na}/\text{Cl}$  наиболее близко соответствуют аналогичному отношению для морской воды и в среднем составляют 0,67 и 0,56 соответственно. Кроме того, отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  в водах грязевых вулканов положительно коррелирует с концентрацией  $\text{HCO}_3^-$ . Коэффициент корреляции Спирмена между концентрацией  $\text{HCO}_3^-$  и отношением  $\text{Na}/\text{Cl}$  для грязевулканических вод составляет 0,84. Экстраполяция данной зависимости показывает, что для грязевулканических вод с наиболее низким содержанием  $\text{HCO}_3^-$  отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  является довольно близким к значению этого показателя для морской воды.

Мы полагаем, что существенное увеличение концентраций  $\text{Na}^+$  в водах грязевых вулканов вызвано процессами гидролитического выщелачивания натрийсодержащих пород алюмосиликатного состава (например, альбита –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). При этом среди целого ряда факторов, определяющих интенсивность процессов гидролиза, одна из главных ролей принадлежит насыщенности грязевулканических вод  $\text{CO}_2$ . Растворяясь под высоким давлением,  $\text{CO}_2$  переходит в форму  $\text{HCO}_3^-$ , тем самым повышая его концентрацию в грязевулканических водах. Наряду с этим насыщенность грязевулканических вод  $\text{CO}_2$  усиливает их агрессивность к водовмещающим алюмосиликатным породам, в результате чего происходит интенсивное выщелачивание  $\text{Na}^+$  из водовмещающих пород. Кроме того, этот процесс может сопровождаться поступлением в водный раствор не только  $\text{Na}^+$ , но и целого ряда других подвижных катионов, например  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [44]. Однако, помимо действия  $\text{CO}_2$  на интенсивность разложения алюмосили-

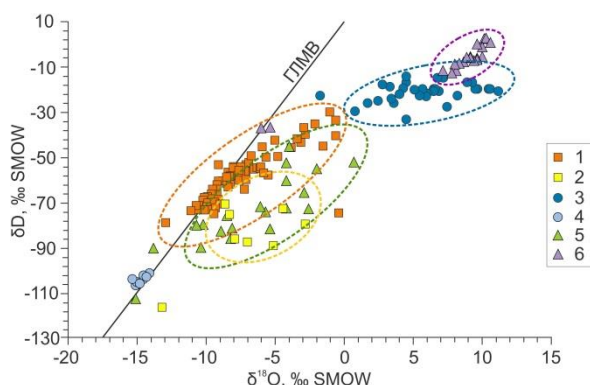
катных пород, весьма существенными факторами, оказывающими влияние на переход подвижных катионов из кристаллической решетки минералов в водный раствор, является массовое соотношение взаимодействующих твердой и жидкой фаз, а также продолжительность их взаимодействия. По всей видимости, именно сочетание всех перечисленных факторов определяет более высокую степень метаморфизации вод грязевых вулканов по сравнению с водами осадочно-гидротермальных флюидных систем Salton Sea и Lusi.

Стоит отметить, что для вод гидротермально-магматических систем зависимость между  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  является довольно слабой – коэффициент корреляции Спирмена равен 0,35. Воды флюидных систем районов магматического вулканизма из-за пестроты химического состава характеризуются очень широким диапазоном значений  $\text{Na}/\text{Cl}$  – в основном от 0,005 до 10. При этом в основном характерны или очень низкие, или, наоборот, очень высокие значения отношения  $\text{Na}/\text{Cl}$ , которые существенно отличаются от данного соотношения в морской воде. Такие значения отношения  $\text{Na}/\text{Cl}$  свидетельствуют об относительно слабом участии вод морского генезиса при формировании гидротерм на тех магматических вулканах, которые рассматриваются в настоящей работе. Тем не менее присутствие морских вод довольно часто отмечается в составе гидротерм, расположенных на побережье. Например, на о. Кунашир к такому типу относится геотермальное месторождение Горячий Пляж на вулкане Менделеева [16].

Изотопный состав вод гидротермально-магматических, осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем имеет определенные различия. Концентрации стабильных изотопов кислорода и водорода термальных вод области современного магматического вулканизма Камчатки и Курильских островов, а также термальных вод Дагинского месторождения свидетельствуют о том, что основным источником питания для них служат метеорные воды. Воды гидротермально-магматических флюидных систем формируют область непосредственно на линии метеорных вод или вблизи нее с некоторым положительным кислородным сдвигом. В основном эти воды характеризуются значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  в интервалах (–11; –1) ‰ и (–90; –30) ‰ SMOW соответственно. Тогда как термальные воды Дагинского месторождения локализируются непосредственно на линии метеорных вод без проявления каких-либо выраженных изотопных сдвигов. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  в них изменяются незначительно и находятся преимущественно в интервалах (–15; –14) ‰ и (–106; –103) ‰ соответственно. В свою очередь, изотопный состав вод грязевых вулканов, а также флюидных систем Lusi и Salton Sea наиболее существенно отличается от изотопного состава метеорных вод и характеризуется наиболее высокими значениями  $\delta^{18}\text{O}$ . В целом диапазоны значений  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  для вод грязевых вулканов и флюидной системы Lusi практически совпадают и составляют в основном (0; +11) ‰ и (–30; +2) ‰ соответственно. Воды флюидной системы Salton Sea отличаются бо-

лее легким изотопным составом и преимущественно характеризуются значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  в интервалах (–11; –2) ‰ и (–90; –52) ‰ соответственно, т. е. они занимают некоторое промежуточное положение между гидротермами на магматических вулканах и грязевулканическими водами.

Таким образом, практически все рассматриваемые в данной работе флюидные системы демонстрируют различное отклонение значений  $\delta^{18}\text{O}$  от линии метеорных вод в сторону утяжеления (рис. 3). Однако необходимо учитывать, что данные флюидные системы располагаются на разных широтах (от 54° с.ш. до 7° ю.ш.). Поэтому широтный эффект, заключающийся в облегчении изотопного состава метеорных вод при приближении к полюсам Земли, в разной степени проявляется и в изотопном составе водной компоненты флюидных систем. Соответственно, для наиболее объективного сравнения изотопных параметров исследуемых вод необходимо использовать такой показатель, как отклонение изотопного состава кислорода от линии метеорных вод – кислородный сдвиг. Значения кислородных сдвигов для вод грязевых вулканов, а также Salton Sea и Lusi, отличаются довольно незначительно и характеризуются максимальными значениями среди рассматриваемых флюидных систем. Для вод гидротермально-магматических систем значения кислородных сдвигов являются наиболее низкими.



**Рис. 3.** Изотопный состав вод флюидных систем разных типов: 1 – грязевые котлы и термальные источники на магматических вулканах Курильских о-вов; 2 – грязевые котлы и термальные источники на магматических вулканах Камчатского п-ова; 3 – грязевые вулканы Азербайджана, Керченского п-ова и о. Сахалин; 4 – термоминеральные источники Дагинского месторождения (о. Сахалин); 5 – геотермальная система Salton Sea (Калифорния, США); 6 – геотермальная система Lusi (о. Ява, Индонезия). ГЛМВ – глобальная линия метеорных вод

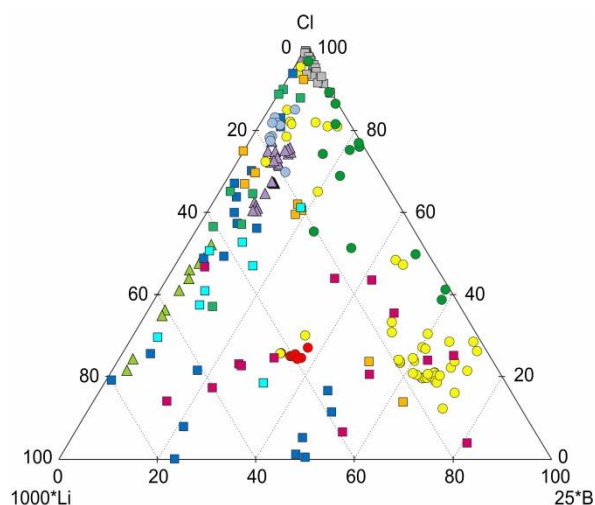
**Fig. 3.** Isotopic composition of waters from different types of fluid systems: 1 – mud pools and thermal springs on the magmatic volcanoes of Kuril Islands; 2 – mud pools and thermal springs on the magmatic volcanoes of Kamchatka Peninsula; 3 – mud volcanoes of Azerbaijan, Kerch Peninsula and Sakhalin Island; 4 – thermomineral springs of Daginsky deposit (Sakhalin Island); 5 – geothermal system Salton Sea (California, USA); 6 – geothermal system Lusi (Java Island, Indonesia). GMWL – Global Meteoric Water Line

Изотопный состав вод рассматриваемых флюидных систем отличается также по углу наклона линейных трендов, что указывает на различия процессов их формирования. Ряд проведенных исследований [16–18, 22] показывает, что основными процессами, влияющими на наблюдаемые изотопные эффекты в водах гидротермально-магматических систем Курило-Камчатского региона, являются: кинетическое фракционирование при кипении или длительном испарении, смешение метеорных вод с морскими и/или магматическими водами, а также взаимодействие с водовмещающими породами. Что касается процессов формирования изотопного состава грязевулканических вод, то для большинства грязевых вулканов мира изотопный состав их водной компоненты в основном формируется в результате смешения седиментационно-погребенных морских вод с метеорными и дегидратационными водами [45]. При этом определенный вклад при формировании изотопного состава грязевулканических вод оказывают также изотопный обмен с водовмещающими породами и подземное испарение. Флюидные системы Salton Sea и Lusi, которые, как считается, относятся к одному и тому же типу флюидопроявлений, демонстрируют некоторые различия в генетическом происхождении водной компоненты флюидов. По мнению [24] воды флюидной системы Lusi формируются в результате смешения морских вод с дегидратационными и метеорными водами, кроме того, значительное влияние на изотопный состав вод оказывают процессы испарения. Тогда как, согласно работам [21, 23], основным источником вод для Salton Sea выступают метеорные воды. При этом столь высокая соленость вод флюидной системы Salton Sea объясняется смешением исходных метеорных вод с глубинными водами морского генезиса, а также выщелачиванием соленосных отложений и процессами испарения.

Важным показателем специфики исследуемых вод является содержание (а также соотношение между собой) в них таких компонентов, как Cl, B и Li. Перечисленные компоненты постоянно присутствуют в подземных водах, однако их соотношения могут довольно сильно различаться в разных генетических типах вод, отражая тем самым геохимические условия и процессы накопления данных элементов в водном растворе. Диаграмма Cl–1000\*Li–25\*B не показывает четкой дифференциации флюидных систем разного типа, так как воды в пределах гидротермально-магматических, осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем имеют различную степень обогащения бором и литием (рис. 4). В целом высокие относительные концентрации бора свойственны в основном для вод грязевых вулканов, а также для части проб из термальных источников на вулканах Головнина и Менделеева и грязевых котлов на вулканах Узон и Баранского. Тогда как наиболее высокие относительные концентрации лития были установлены в водах Salton Sea и в гидротермах вулканов Узон, Баранского и Менделеева. Кроме того, высокое содержание лития отмечается также в водах



Южно-Сахалинского грязевого вулкана и в нескольких пробах из грязевых вулканов Керченского п-ова.



**Рис. 4.** Соотношение концентраций Cl, Li и B (в мг/л) в водах флюидных систем разных типов. Условные обозначения – на рис. 1

**Fig. 4.** Ratio of Cl, Li and B concentrations (in mg/l) in waters from different types of fluid systems. Legend is in Fig. 1

Соотношения Cl/V и Li/Cl в подземных водах используются в качестве индикаторов для отслеживания источников водного питания флюидных систем, а также для оценки взаимодействий, происходящих в системе «вода–порода» [5, 8, 9, 46]. Стоит сразу отметить, что отношение Cl/V в большинстве изученных вод существенно ниже, чем в морской воде и атмосферных осадках. Обычно атмосферные осадки характеризуются довольно низкими концентрациями хлора и особенно бора, но по мере приближения к морским побережьям метеорные воды, как правило, имеют соотношение Cl/V как в морской воде (которое составляет около 4200) за счет поступления в них морских аэрозолей [5]. В своем исследовании мы использовали модифицированную (объединенную) диаграмму из работ [5, 6], которая иллюстрирует соотношения Cl/V в природных водах разных генетических типов и основные процессы, изменяющие это соотношение. При нанесении данных о содержании B и Cl в водах исследуемых флюидных систем на эту диаграмму было установлено, что между ними существуют определенные различия (рис. 5). Воды гидротермально-магматических флюидных систем характеризуются широким диапазоном значений отношения Cl/V. Массовые отношения Cl/V в этих водах в основном изменяются от соотношений, соответствующих морской воде, до очень низких значений (менее 10). На диаграмме Cl–B воды гидротермально-магматических систем в основном ложатся на кривую, соответствующую растворению водовмещающих пород с повышением температуры. Как правило, Cl и B извлекаются из вулканических пород приблизительно в стехиометрических пропорциях, поэтому отношение Cl/V в водах гидротермально-магматических систем обычно соответствует таковому в породе. При

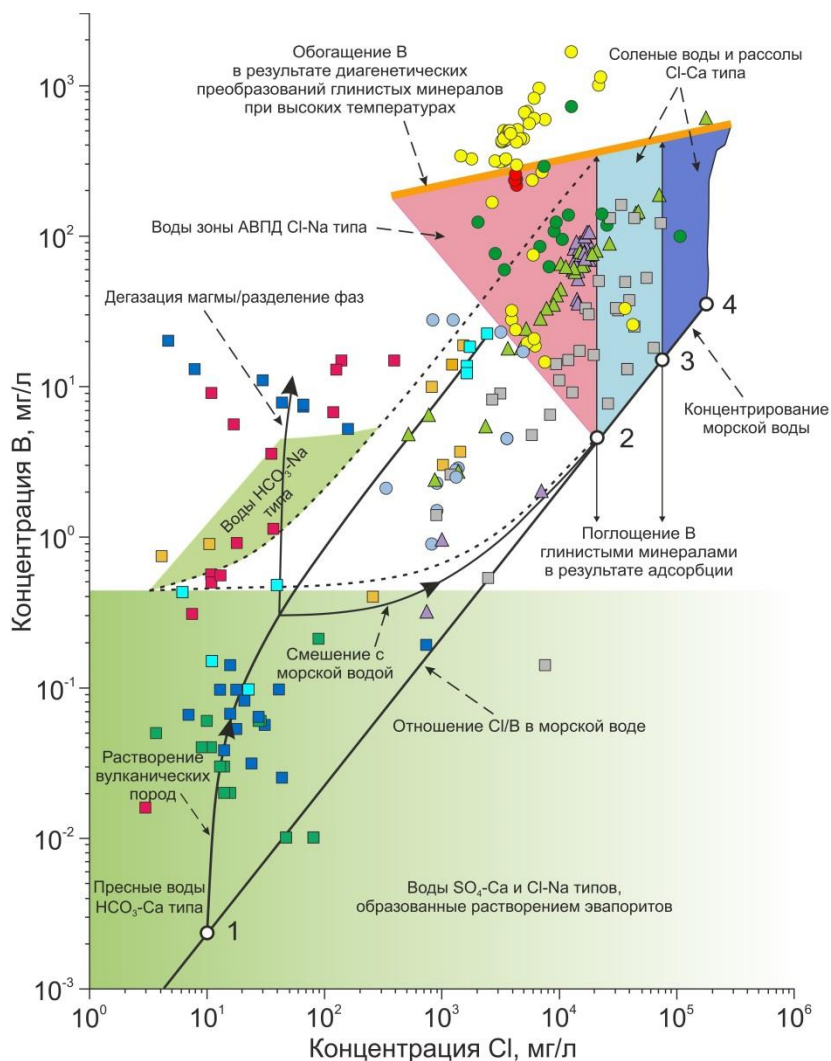
этом соотношение концентраций Cl и B в вулканических породах варьируют в зависимости от их типа [5, 7, 46]. Например, для толеитовых базальтов массовое отношение Cl/V в основном находится в диапазоне от 83 до 167, тогда как в щелочных базальтах это отношение несколько ниже и может составлять вплоть до 45 [5]. Фигуративные точки для части гидротермально-магматических систем располагаются вокруг кривой, соответствующей увеличению содержания Cl и B за счет дегазации магмы или концентрирования бора в результате фазового перехода воды в водяной пар. Такие воды характеризуются очень низким отношением Cl/V и обычно содержат более высокие концентрации бора, чем водовмещающие породы. Считается, что на ранних стадиях дегазации магмы происходит дифференциальное выделение Cl и B в свободную фазу – дегазация Cl завершается несколько позже, чем дегазация B. Это приводит к образованию ранней фазы магматического пара с низким отношением Cl/V по сравнению с исходной магмой [5]. Фазовый переход жидкость–пар при высоких температурах может также привести к обогащению геотермальных вод бором, которые будут иметь отношения Cl/V ниже, чем в породе [5]. Среди вод рассматриваемых гидротермально-магматических систем небольшая часть проб имеет отношение Cl/V близкое к морской воде. Такое соотношение концентраций Cl и B является признаком смешения с водами морского генезиса, а также может указывать на начальный этап взаимодействия вода–порода при низких температурах.

Широкий разброс фигуративных точек в пределах областей, иллюстрирующих процессы поступления Cl и B в воды гидротермально-магматических систем, можно объяснить влиянием нескольких факторов. В первую очередь, на распределение Cl и B в гидротермальных водах влияют вариации концентраций данных элементов в исходных породах, а также возможное отклонение от их стехиометрического растворения. Кроме того, наблюдаемые вариации отношения Cl/V могут быть также обусловлены поэтапным изменением состава выделяемых летучих компонентов при дегазации магмы в процессе ее консолидации [5, 47]. Источником ценных сведений о составе летучих компонентов магмы являются конденсаты фумарольных газов. Продолжительные исследования конденсатов фумарольных газов на вулкане Шивелуч (п-ов Камчатка) показали, что при изменении температуры конденсатов от 100 до 360 °C в них наблюдалось значительное колебание концентраций бора – от 5 до 74 мг/л, в очень широком диапазоне изменялось и соотношение Cl/V – от 29 до 500 [47].

Воды осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем, несмотря на преимущественно морской генезис, в основном характеризуются отношением Cl/V существенно ниже, чем в морской воде (рис. 5). На диаграмме Cl–B воды указанных флюидных систем большей частью располагаются в поле, которое, согласно работе [6], соответствует солоноватым водам Cl–Na типа зон аномально высоких пластовых давлений. При этом небольшая часть проб из грязевых вулканов Азербайджана и

Керченского п-ова, а также Salton Sea попадает в области соленых вод и рассолов Cl–Ca состава. Воды, соответствующие этим фигуративным точкам, отличаются наиболее высокой минерализацией в пределах флюидных систем своего типа (от 41 до 296 г/л) и имеют исключительно Cl–Na состав. Значения отношения Na/Cl в этих водах слабо отличаются от данного показателя в морской воде, однако соотношения Cl/Br в них существенно выше, чем в морской воде. На этом основании можно предположить, что повышение минерализации этих вод происходит за счет

выщелачивания галогенных отложений (в частности, галита), которое сопровождается высокими значениями отношения Cl/Br. Исключением здесь выступают несколько проб из грязевых вулканов Керченского п-ова, для которых отношения Cl/Br являются близкими к данному отношению в морской воде. Поэтому формирование высокоминерализованных вод в грязевых вулканах Керченского п-ова, вероятно, во многом обусловлено процессами испарительного концентрирования.



**Рис. 5.** Соотношение концентраций В и Cl в водах флюидных систем разных типов, нанесенные на модифицированную диаграмму из [5, 6]. Зеленое поле – подземные воды метеорного происхождения; розовое поле – воды, развитые в зонах аномально высоких пластовых давлений (АВПД); голубое поле – соленые воды и рассолы; коричневое поле – воды, образованные в результате диагенетических преобразований глинистых минералов. Точка 1 – атмосферные осадки побережья Исландии; точка 2 – морская вода; точки 3 и 4 – насыщение гипсом и галитом при концентрировании морской воды соответственно. Условные обозначения – на рис. 1

**Fig. 5.** Ratio of B and Cl concentrations in waters from different types of fluid systems plotted on a modified diagram from [5, 6]. Green field – groundwater of meteoric origin; pink field – overpressured waters; blue fields – salt waters and brines; brown field – diagenetic waters. Point 1 is the precipitation of the coast of Iceland; point 2 is the seawater; 3 and 4 are the points of gypsum and halite saturation during seawater evaporation, respectively. Legend is in Fig. 1

Отметим, что при сопоставимых концентрациях Cl воды осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем могут существенно различаться по содержанию бора. Так,

например, максимальное обогащение вод бором установлено для грязевых вулканов Керченского п-ова, где его концентрации достигают очень высоких значений – до 1636 мг/л. Такое высокое содержание бора

в грязевулканических водах на сегодняшний день установлено только в Керченско-Таманской провинции [20]. По этой причине большая часть фигуративных точек для грязевых вулканов Керченского п-ова расположена за пределами поля, иллюстрирующего соотношения  $Cl/V$  в водах, развитых в зонах аномально высоких пластовых давлений. В работе [6] это поле построено на основе данных для грязевых вулканов всего из трех грязевулканических провинций – Тринидада и Тобаго, Италии и Азербайджана.

Значения отношения  $Cl/V$  в водах осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных флюидных систем указывает на высокую степень обогащения этих вод бором относительно морской воды. Основным источником поступления бора в воды осадочных бассейнов выступают песчано-глинистые морские отложения, повышенные содержания бора в которых обусловлены его активной адсорбцией глинистыми минералами [48, 49]. Процесс адсорбции бора во многом определяется минеральным составом глин (соотношением каолинита, иллита, смектита и хлорита), поскольку наибольшей сорбционной способностью к бору характеризуются минералы группы иллита [48, 49]. Ключевым фактором, влияющим на процессы адсорбции–десорбции бора, является температура. Адсорбция бора глинистыми минералами протекает при низких температурах, тогда как процесс десорбции бора происходит с повышением температуры и полностью завершается при достижении 100 °C [50]. Считается, что значительное влияние на перераспределение бора в системе «вода–порода» оказывают реакции перекристаллизации смектита в иллит, в результате которых происходит выделение в поровое пространство большого количества изотопно-тяжелой дегидратационной воды, обогащенной бором [51]. В частности, именно этим процессом принято объяснять поступление бора в воды грязевых вулканов [20]. В то же время экспериментальными работами [48, 52] установлено, что при трансформации смектита в иллит бор может включаться в тетраэдрические центры аутигенного иллита, замещая кремний, что будет приводить к выведению части бора из водного раствора.

Известно, что определенная часть бора в осадочных отложениях связана с органическим веществом. По мнению [52, 53] рассеянное органическое вещество, которым обогащены осадочные отложения, также может выступать потенциальным источником поступления бора в воды седиментационных бассейнов. В работе [52] отмечается, что температурные условия, при которых проходит перекристаллизация смектита в иллит, совпадают с температурами генерации нефти («нефтяного окна»). Предполагается, что процесс термического разложения керогена также может способствовать повышению растворенного бора в водах осадочных бассейнов, связанных со скоплениями углеводородов. Вероятно, поступление бора в воды Дагинских термальных источников, которые расположены недалеко от крупных нефтегазовых месторождений, могут быть обусловлены именно этим процессом. Поступление бо-

ра в результате термического разложения керогена вполне вероятно и для вод грязевых вулканов, которые часто совмещаются с крупными нефтегазовыми месторождениями.

Содержание лития в водах рассматриваемых флюидных систем весьма неоднородно. В водах гидротермально-магматических систем концентрации лития колеблются от 0,001 до 3,6 мг/л. В водах осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем содержание лития изменяется от 0,04 до 35,8 мг/л и от 0,003 до 49 мг/л соответственно. При этом значения отношения  $Li/Cl$ , которое часто используется в качестве индикатора смешения с водами морского генезиса, для большей части исследуемых вод демонстрируют существенное обогащение литием относительно морской воды. Наибольшая степень обогащения вод литием установлена для вод гидротермально-магматических систем – в грязевых котлах вулкана Узон, для которых максимальное значение отношения  $Li/Cl$  достигает 6,7. Тогда как для вод осадочно-гидротермальных систем максимальное значение отношения  $Li/Cl$  составляет 0,003, а в водах осадочно-углеводородных систем этот показатель не превышает 0,002.

Накопление лития в исследуемых водах во многом определяется процессами взаимодействия в системе «вода–порода». Экспериментальные исследования, проведенные в работе [46], по оценке гидротермального изменения вулканогенных пород разного состава при высоких температурах (до 350 °C) показали, что поступление лития в воды гидротермально-магматических систем происходит за счет растворения породы. В ходе этих экспериментов было установлено, что андезит, базальт и риолит в результате высокотемпературного взаимодействия с водой источаются по отношению к литию, а также хлору и бору. При этом отмечается, что мобилизация лития из вулканических пород в водный раствор происходила только на начальных этапах гидротермального изменения (при температурах менее 200 °C). Тогда как при повышении температуры подвижность лития уменьшалась за счет его включения во вторичные гидротермальные минералы, такие как кварц и хлорит. Следовательно, отношения  $Li/Cl$ , а также  $Li/V$  в водах геотермально-магматических систем будут уменьшаться с ростом температуры. При этом необходимо отметить, что в гидротермально-измененных магматических породах, обогащенных иллитом, может наблюдаться повышение значений  $Li/V$  из-за адсорбции бора глинистыми минералами при низких температурах [46].

Для вод, развитых в осадочных бассейнах, увеличение содержания лития, помимо аккумуляции в результате концентрирования морской воды, обусловлено также его поступлением из осадочных отложений в результате ионно-обменных реакций, процессов выщелачивания и литогенеза осадков. Большую роль при извлечении лития из осадочных пород играют температурные условия. Эксперименты по гидротермальному изменению осадочных отложений в широком диапазоне температур (от 25 до 350 °C) показали,

что при нагревании водный раствор обогащается как литием, так и бором [54]. При этом до 150 °С бор проявляет более высокую подвижность по сравнению с литием. Кроме того, было установлено, что при понижении температуры (до 60 °С) происходит адсорбция бора глинистыми минералами, тогда как признаков адсорбции лития при аналогичных температурах не наблюдается. На этом основании можно сделать вывод, что при развитии высокотемпературных процессов в осадочных бассейнах будет наблюдаться снижение значений отношения Li/B. Таким образом, наблюдаемые вариации содержания В и Li в исследуемых водах определяются не только разным составом водовмещающих пород, но и различными температурными условиями взаимодействия вода–порода.

### Заключение

Сравнительный анализ гидрогеохимических характеристик флюидных систем разных типов – гидротермально-магматических, осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных – показал, что имеющиеся между ними различия не позволяют провести однозначную типизацию этих систем. Границы между разными рассматриваемыми типами флюидных систем часто оказываются нечеткими. В частности, показано, что осадочно-углеводородные и осадочно-гидротермальные системы имеют схожие гидрогеохимические признаки, что оставляет открытым вопрос о принципиально различном генезисе этих флюидных систем. Наибольшее сходство из них проявляют воды грязевых вулканов и геотермальной системы Lusi. На основании этого мы склонны считать, что Lusi правильнее относить к грязевым вулканам. Водная фаза осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем формируется с различной долей участия седиментационно-погребенных вод морского генезиса, а также метеорных и дегидратационных вод. В большинстве случаев воды этих флюидных систем принадлежат к Cl–Na типу, но при этом часть вод из грязевых вулканов относится к Cl–HCO<sub>3</sub>–Na и HCO<sub>3</sub>–Cl–Na типам.

В то же время воды гидротермально-магматических систем характеризуются довольно уникальными гидрогеохимическими свойствами, которые существенно отличают их от флюидных систем других типов. Воды гидротермально-магматических систем, имеющие преимущественно атмосферно-инфильтрационное происхождение, выделяются весьма сложным и разнообразным химическим составом, поскольку их формирование происходит под влиянием как экзогенных, так и эндогенных факторов, среди которых можно выделить участие агрессивных магматических газов, ювенильных флюидов, специфический состав вулканогенных водовмещающих пород и высокий тепловой поток. Гидрогеохимические особенности гидротермально-магматических систем

наиболее значительно проявляются в катионном и анионном составе и величине pH. Для вод здесь характерна кислая (или ультракислая) среда, преобладание в составе анионов Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, смешанный катионный состав, который представлен преимущественно Al и Fe, а также базовыми катионами – Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>. Отсюда понятно, что грязевые котлы в районах магматических вулканов, которые хотя внешне и очень схожи с грифонами и сальзами грязевых вулканов, не могут считаться проявлениями грязевого вулканизма.

В составе вод рассматриваемых флюидных систем в значительных количествах присутствуют такие элементы, как бор и литий. При этом их концентрации в пределах каждого типа флюидных систем могут довольно сильно различаться. Наблюдаемая изменчивость содержания бора и лития в исследуемых водах во многом обусловлены процессами, протекающими в системе «вода–порода». Специфика этих процессов определяется целым рядом факторов, из которых наибольшее влияние на содержание бора и лития в исследуемых водах оказывают вещественный состав вмещающих пород и температурные условия. Кроме того, наибольшее обогащение вод гидротермально-магматических систем бором связано с поступлением магматогенных флюидов в результате дегазации мантии. Поэтому высокие содержания бора в водах областей современного магматического вулканизма выступают индикатором эндогенных процессов. В свою очередь, выявленные различия по содержанию бора в водах осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем определяются интенсивностью процессов взаимодействия воды с вмещающими породами, что в конечном итоге отражает разную степень диагенетической эволюции осадочных бассейнов.

Таким образом, результаты наших исследований позволяют говорить о том, что предложенную в работе [1] классификацию флюидных систем, включая критерии выделения разных их генетических типов в рамках этой классификации, нельзя считать бесспорной и однозначной. Очевидно, что требуются либо поиск, разработка и обоснование специфических геохимических критериев, более тонко «чувствующих» выделяемые типы флюидопроявлений, либо уточнение или пересмотр самой классификации, в которой будут несколько иные взгляды на генезис и механизм деятельности флюидных систем. Мы склонны считать, что ближе к истине находится второе из этих утверждений. В частности, мы полагаем, что флюидная система Lusi генетически схожа с грязевыми вулканами и нет достаточных оснований для ее выделения в отдельный тип.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01056II).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sediment-hosted geothermal systems: review and first global mapping / M. Procesi, G. Ciotoli, A. Mazzini, G. Etiope // Earth-Science Reviews. – 2019. – V. 192. – P. 529–544. URL:

<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.03.020> (дата обращения 15.12.2021).

2. Cyranoski D. Indonesian eruption: muddy waters // Nature. – 2007. – V. 445. – P. 812–815. URL: <https://doi.org/10.1038/445812a> (дата обращения 15.12.2021).

3. On the problem of geochemical signatures of mud volcanoes and sediment-hosted hydrothermal systems / V.V. Ershov, O.A. Nikitenko, Yu.A. Perstneva, D.D. Bondarenko, G.V. Ustyugov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 324. – P. 1–7. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/324/1/012020> (дата обращения 15.12.2021).
4. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
5. Arnorsson S., Andresdottir A. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – № 20. – P. 4125–4146. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00278-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00278-8) (дата обращения 15.12.2021).
6. Boschetti T., Toscani L., Salvioli Mariani E. Boron isotope geochemistry of Na-bicarbonate, Na-chloride, and Ca-chloride waters from the Northern Apennine Foredeep basin: other pieces of the sedimentary basin puzzle // *Geofluids*. – 2015. – V. 15. – № 4. – P. 546–562. URL: <https://doi.org/10.1111/gfl.12124> (дата обращения 15.12.2021).
7. From source to surface: tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand / F. Bégué, C.D. Deering, D.M. Gravley, I. Chambefort, B.M. Kennedy // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 141–150. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.008> (дата обращения 15.12.2021).
8. Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico / J.I. Morales-Arredondo, M.V. Esteller-Alberich, M.A. Armienta Hernández, T.A.K. Martínez-Florentino // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – V. 185. – P. 93–104. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2017.11.006> (дата обращения 15.12.2021).
9. Torbehbar A.K., Sattari S.M. Geochemistry and isotope study of discharged geothermal fluids, NW Sabalan Geothermal Field, NW Iran // *Proceedings World Geothermal Congress 2015*. – Melbourne, 2015. – P. 1–9.
10. Taran Yu., Kalacheva E. Acid sulfate-chloride volcanic waters; formation and potential for monitoring of volcanic activity // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 405. – P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107036> (дата обращения 15.12.2021).
11. Атлас грязевых вулканов мира / Ад.А. Алиев, И.С. Гулиев, Ф.Г. Дадашев, Р.Р. Рахманов. – Баку: Nafta-Press, 2015. – 322 с.
12. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис / С.Б. Бортникова, Е.П. Бессонова, М.П. Гора, А.Я. Шевко, Г.Л. Панин, И.Н. Ельцов, Р.В. Жарков, Т.А. Котенко, С.П. Бортникова, Ю.А. Манштейн, Л.В. Котенко, Д.Н. Козлов, Н.А. Абросимова, Ю.Г. Карин, Е.В. Поспеева, А.Ю. Казанский. – Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2013. – 282 с.
13. Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 471. – № 1. – С. 82–86. URL: <https://doi.org/10.7868/S0869565216310182> (дата обращения 15.12.2021).
14. Жарков Р.В. Дагинское месторождение термоминеральных вод на севере о. Сахалин // *Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз*. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2008. – С. 285–290.
15. Жарков Р.В. Термальные источники Южных Курильских островов. – Владивосток: Дальнаука, 2014. – 378 с.
16. Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов / Е.Г. Калачева, Ю.А. Таран, Т.А. Котенко, С. Ингуаджито, Е.В. Волошина // *Вулканология и сейсмология*. – 2017. – № 5. – С. 18–15. URL: <https://doi.org/10.7868/S0203030617050029> (дата обращения 15.12.2021).
17. Калачева Е.Г., Таран Ю.А. Процессы, контролирующие изотопный состав ( $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ ) термальных вод Курильской островной дуги // *Вулканология и сейсмология*. – 2019. – № 4. – С. 3–17. URL: <https://doi.org/10.31857/S0203-0306201943-17> (дата обращения 15.12.2021).
18. Распределение  $\delta^{18}O$  и  $\delta D$  в гидротермальных водах Камчатки / Н.А. Буданцева, А.Ю. Бычков, Ю.Н. Чижова, Ю.К. Васильчук // *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. – 2011. – № 3. – С. 67–71.
19. Жарков Р.Ф. Современные физико-химические особенности термоминеральных вод Дагинского месторождения (о. Сахалин) // *Мониторинг. Наука и технологии*. – 2018. – Вып. 4. – № 37. – С. 35–40. URL: <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004> (дата обращения 15.12.2021).
20. Boron in an onshore mud volcanic environment: case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone / E.V. Sokol, S.N. Kokh, O.A. Kozmenko, V.Yu. Lavrushin, E.V. Belogub, P.V. Khvorov, O.E. Kikvadze // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 525. – P. 58–81. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.018> (дата обращения 15.12.2021).
21. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA) / A. Mazzini, H.H. Svensen, G. Etiope, N. Onderdonk, D. Banks // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2011. – V. 205. – № 3–4. – P. 67–83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.05.008> (дата обращения 15.12.2021).
22. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: geochemistry, solute fluxes and heat output / E. Kalacheva, Yu. Taran, E. Voloshina, S. Inguaggiato // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 10–20. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001> (дата обращения 15.12.2021).
23. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA / H. Svensen, D.A. Karlsen, A. Sturz, K. Backer-Owe, D.A. Banks, S. Planke // *Geology*. – 2007. – V. 35. – № 1. – P. 85–88. URL: <https://doi.org/10.1130/G23101A.1> (дата обращения 15.12.2021).
24. The geochemistry and origin of the hydrothermal water erupted at Lusi, Indonesia / A. Mazzini, F. Scholz, H.H. Svensen, C. Hensen, S. Hadi // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 90. – P. 52–66. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.018> (дата обращения 15.12.2021).
25. Геология Азербайджана. Т. VII. Нефть и газ. – Баку: Nafta-Press, 2008. – 672 с.
26. Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин // *Геосистемы переходных зон*. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350. URL: <https://doi.org/10.30730/grtz.2020.4.3.321-335.336-350> (дата обращения 15.12.2021).
27. Кайнозой Сахалина и его нефтегазоносность / Ю.Б. Гладенков, О.К. Баженова, В.И. Гречин, Л.С. Маргулис, Б.А. Сальников. – М.: ГЕОС, 2002. – 225 с.
28. The Arjuno-Welirang volcanic complex and the connected Lusi system: geochemical evidences / S. Inguaggiato, A. Mazzini, F. Vita, A. Sciarra // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 90. – P. 67–76. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.10.015> (дата обращения 15.12.2021).
29. The plumbing system feeding the Lusi eruption revealed by ambient noise tomography / M.J. Fallahi, A. Obermann, M. Lupi, K. Karyono, A. Mazzini // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2017. – V. 122. – № 10. – P. 8200–8213. URL: <https://doi.org/10.1002/2017JB014592> (дата обращения 15.12.2021).
30. Effects of hydrothermal alterations on physical and mechanical properties of rocks in the Kuril–Kamchatka island arc / Yu. Frolova, V. Ladygin, S. Rychagov, D. Zukhubaya // *Engineering Geology*. – 2014. – V. 183. – P. 80–95. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2014.10.011> (дата обращения 15.12.2021).
31. Авдейко Г.П., Палуева А.А., Хлебородова О.А. Геодинамические условия вулканизма и магматообразования Курило-Камчатской островодужной системы // *Петрология*. – 2006. – Т. 14. – № 3. – С. 249–267.
32. A review on volcanic gas compositions related to volcanic activities and non-volcanological effects / S. Lee, N. Kang, M. Park, J.Y. Hwang, H. Yun, H.Y. Jeong // *Geosciences Journal*. – 2018. – V. 22. – № 1. – P. 183–197. URL: <https://doi.org/10.1007/s12303-017-0056-y> (дата обращения 15.12.2021).
33. Источники летучих компонентов для вулкана зоны субдукции: Мутновский, Камчатка / М.Е. Зеленский, Ю.А. Таран, О.Е. Дубинина, В.Н. Шапарь, Е.А. Польшцева // *Геохимия*. – 2012. – № 6. – С. 555–575.

34. О строении вулкана Менделеева (Курильские острова) и генезисе его пород / В.Л. Сывороткин, Л.В. Сазонова, С.Т. Подгорнова // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. – 2012. – Т. 1. – № 1. – С. 1–5.
35. Преобразование эффузивных пород под воздействием кислотного выщелачивания поверхностными термальными водами (геотермальная система Баранского, о-в Итуруп) / В.М. Ладыгин, Ю.В. Фролова, С.Н. Рычагов // Вулканология и сейсмология. – 2014. – № 1. – С. 20–37. URL: <https://doi.org/10.7868/S0203030614010039> (дата обращения 15.12.2021).
36. Crundwell F.K. On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions // ACS Omega. – 2017. – V. 2. – P. 1116–1127. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00019> (дата обращения 15.12.2021).
37. Rapid water-rock interactions evidenced by hydrochemical evolution of flowback fluid during hydraulic stimulation of a deep geothermal borehole in granodiorite: Pohang, Korea / N.M. Burnside, R. Westaway, D. Banks, G. Zimmermann, H. Hofmann, A.J. Boyce // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 111. – P. 104–445. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104445> (дата обращения 15.12.2021).
38. Драйвер Дж. Геохимия природных вод / пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
39. Kharaka Y.K., Hanor J.S. Treatise on geochemistry. Ch. 7.14. Deep fluids in sedimentary basins. – Oxford: Elsevier Ltd., 2014. – P. 471–515. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00516-7> (дата обращения 15.12.2021).
40. Potential CO<sub>2</sub> intrusion in near-surface environments: a review of current research approaches to geochemical processes / Z. Derakhshan-Nejad, J. Sun, S. Yun, G. Lee // Environmental Geochemistry and Health. – 2019. – V. 41. – P. 2339–2364. URL: <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00263-0> (дата обращения 15.12.2021).
41. 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. – 2011. – Т. 440. – № 2. – С. 256–261.
42. Mazzini A., Etiope G., Svensen H.H. A new hydrothermal scenario for the 2006 Lusi eruption, Indonesia. Insights from gas geochemistry // Earth and Planetary Science Letters. – 2012. – V. 317–318. – P. 305–318. URL: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.016> (дата обращения 15.12.2021).
43. Ершов В.В., Бондаренко Д.Д. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2020. – № 3. – С. 23–35. URL: <https://doi.org/10.31857/S0869780920030029> (дата обращения 15.12.2021).
44. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. – М.: Недра, 1996. – 423 с.
45. Никитенко О.А., Ершов В.В. Глобальные закономерности формирования изотопного состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) грязевулканических вод // Вестник КРАУНЦ. – 2017. – № 34. – Вып. 2. – С. 49–60.
46. Reyes A.G., Trompeter W.J. Hydrothermal water-rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // Chemical Geology. – 2012. – V. 314–317. P. 96–112. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.002> (дата обращения 15.12.2021).
47. Башарина Л.А. Эксгалиции базальтовых и андезитовых лав камчатских вулканов // Современный вулканизм. Труды Второго Всесоюзного вулканологического совещания. – М.: Наука, 1996. – Т. 1. – С. 139–146.
48. Boron isotope geochemistry during diagenesis. P. I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite / L.B. Williams, R.L. Hervig, J.R. Holloway, I. Hutcheon // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – № 11. – P. 1769–1782. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9) (дата обращения 15.12.2021).
49. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits / M.H. Köster, L.B. Williams, P. Kudejova, H.A. Gilg // Chemical Geology. – 2019. – V. 510. – P. 166–187. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.035> (дата обращения 15.12.2021).
50. Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones / C.F. You, A.J. Spivack, J.M. Gieskes, R. Rosenbauer, J.L. Bischoff // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 12. – P. 2435–2442. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00137-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00137-9) (дата обращения 15.12.2021).
51. Kopf A., Deyhle A. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling // Chemical Geology. – 2002. – V. 192. – № 3–4. – P. 195–210. URL: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00221-8) (дата обращения 15.12.2021).
52. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA / L.B. Williams, R.L. Hervig, M.E. Wieser, I. Hutcheon // Chemical Geology. – 2001. – V. 174. – № 4. – P. 445–461. URL: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8) (дата обращения 15.12.2021).
53. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: clay mineralogy and boron isotope data from gulf of Cadiz Mud Volcano Sediments / R. Martos-Villa, M.P. Mata, L.B. Williams, F. Nieto, X.A. Rey, C.I. Sainz-Diaz // Minerals. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1–25. URL: <https://doi.org/10.3390/min10080651> (дата обращения 15.12.2021).
54. You C.F., Gieskes J.M. Hydrothermal alteration of hemi-pelagic sediments – experimental evaluation of geochemical processes in shallow subduction zones // Applied Geochemistry. – 2001. – V. 16. – P. 1055–1066. URL: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00024-5) (дата обращения 15.12.2021).

Поступила 31.12.2020 г.

#### Информация об авторах

**Никитенко О.А.**, научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

**Ершов В.В.**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования Института морской геологии и геофизики ДВО РАН.

UDC 540.42

## POSSIBILITY OF HYDROGEOCHEMICAL CLASSIFICATION OF FLUID SYSTEMS

**Olga A. Nikitenko**<sup>1</sup>,  
nikitenko.olga@list.ru

**Valery V. Ershov**<sup>1</sup>,  
valery\_ershov@mail.ru

<sup>1</sup> Institute of Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science,  
1B, Nauki street, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia.

**The relevance** of the study is caused by the lack of effective indicators to date that allow classifying fluid systems in accordance with their substance composition, geological settings and dynamics of fluids discharge to the earth's surface. Studies of the chemical and isotopic composition of the water from fluid systems will make it possible to determine the commonality and differences in origin of fluid systems of different types, as well as to describe the main geochemical processes occurring in them. This is necessary for theoretical understanding of the mechanisms and patterns of activity of different fluid systems. Problems of hydrogeochemical classification are also of great practical importance, since different fluid systems imply various scenarios for development of hazardous geological processes associated with them. Apart from that, some fluid systems are associated with the generation and migration of hydrocarbons, which can be used as one of the prospecting signs in exploration.

**The aim** of the study is to determine possible indicators for recognizing fluid systems of different types using hydrogeochemical characteristics.

**Objects:** waters from different systems of focused discharge of subsurface fluids – Hydrocarbon Sedimentary (mud volcanoes and thermomineral springs), Sediment-Hosted Hydrothermal (geothermal seepage of the Salton Sea and Lusi) and Volcano & Hydrothermal Geothermal (mud pools and hydrotherms on magmatic volcanoes).

**Methods.** Concentrations of the main anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) in the studied waters were determined by the method of ion chromatography;  $\text{HCO}_3^-$  concentration was determined by the titrimetric method; the boron content was determined by the spectrophotometric method. The isotopic composition of waters ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) was determined by infrared laser spectrometry. Subsequent processing of hydrogeochemical data was done using the methods of mathematical statistics. The comparative study of waters from fluid systems of different types was conducted using the generally accepted geochemical diagrams.

**Results.** The present paper is a comparative study of a wide range of hydrogeochemical indicators of fluid systems – Hydrocarbon Sedimentary, Sediment-Hosted Hydrothermal, and Volcano & Hydrothermal Geothermal. It was found that these indicators for the studied groundwater have a wide range of values. Consequently, for some fluid systems there is no clearly pronounced differentiation according to the analyzed physico-chemical parameters. In particular, no significant differences were found in chemical composition of the waters from mud volcanoes and the Sediment-Hosted Hydrothermal System Lusi. It does not allow solving the problem of recognition of these fluid systems using only hydrogeochemical characteristics, or casts doubt on the correctness of antecedent statements about their different origin. At the same time, Volcano & Hydrothermal Geothermal systems are characterized by unique hydrogeochemical properties that differ significantly from other types of fluid systems. The most informative signs for these fluid systems are the pH, which mainly varies from ultra acidic to acidic values, and the geochemical type of waters, characterized by a mixed cationic composition with a high content of aluminum and iron. In addition, the waters of most of the studied fluid systems are characterized by high content of boron and lithium, but their concentration ranges often overlap. At the same time, the sources of these chemical elements for the fluid systems of the regions of modern magmatic volcanism differ from the fluid systems associated with sedimentary basins. The results obtained indicate the need to revise the existing geochemical classifications of fluid systems.

### Key words:

Fluid systems, groundwater, chemical composition, origin, geochemical classifications, water–rock–gas interaction.

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 17-17-01056P).

### REFERENCES

1. Procesi M., Ciotoli G., Mazzini A., Etiopie G. Sediment-hosted geothermal systems: Review and first global mapping. *Earth-Science Reviews*, 2019, vol. 192, pp. 529–544. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.03.020> (accessed 15 December 2020).
2. Cyranoski D. Indonesian eruption: muddy waters. *Nature*, 2007, vol. 445, pp. 812–815. Available at: <https://doi.org/10.1038/445812a> (accessed 15 December 2020).
3. Ershov V.V., Nikitenko O.A., Perstneva Yu.A., Bondarenko D.D., Ustyugov G.V. On the problem of geochemical signatures of mud volcanoes and sediment-hosted hydrothermal systems. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 324, pp. 1–7. Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/324/1/012020> (accessed 15 December 2020).
4. Lavrushin V.Yu. *Podzemnye flyuidy Bolshogo Kavkaza i ego obramleniya* [Subsurface fluids of the Greater Caucasus and its surrounding]. Moscow, GEOS, 2012. 348 p.
5. Arnorsson S., Andresdottir A. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 20, pp. 4125–4146. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00278-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00278-8) (accessed 15 December 2020).
6. Boschetti T., Toscani L., Salvioli E. Mariani Boron isotope geochemistry of Na-bicarbonate, Na-chloride, and Ca-chloride waters from the Northern Apennine Foredeep basin: other pieces of the sedimentary basin puzzle. *Geofluids*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 546–562. Available at: <https://doi.org/10.1111/gfl.12124> (accessed 15 December 2020).
7. Bégué F., Deering C.D., Gravley D.M., Chambefort I., Kennedy B.M. From source to surface: tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2017, vol. 346, pp. 141–150. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.008> (accessed 15 December 2020).

8. Morales-Arredondo J.I., Esteller-Alberich M.V., Armienta Hernández M.A., Martínez-Florentino T.A.K. Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 185, pp. 93–104. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.006> (accessed 15 December 2020).
9. Torbehbar A.K., Sattari S.M. Geochemistry and isotope study of discharged geothermal fluids, NW Sabalan Geothermal Field, NW Iran. *Proceedings World Geothermal Congress 2015*. Melbourne, 2015. pp. 1–9.
10. Taran Yu., Kalacheva E. Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2020, vol. 405, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107036> (accessed 15 December 2020).
11. Aliev Ad.A., Guliev I.S., Dadashev F.G., Rahmanov R.R. *Atlas gryazevykh vulkanov mira* [Atlas of the world mud volcanoes]. Baku, Nafta-Press, 2015. 322 p.
12. Bortnikova S.B., Bessonova E.P., Gora M.P., Shevko A.Ya., Panin G.L., El'tsov I.N., Zharkov R.V., Kotenko T.A., Bortnikova S.P., Manshteyn Yu.A., Kotenko L.V., Kozlov D.N., Abrosimova N.A., Karin Yu.G., Pospeeva E.V., Kazanskiy A.Yu. *Gazogidrotermiya aktivnykh vulkanov Kamchatki i Kuril'skikh ostrovov: sostav, stroenie, genesis* [Gas-hydrotherms of active volcanoes of Kamchatka and the Kuril Islands: composition, structure, genesis]. Novosibirsk, IPGG SB RAS, 2013. 282 p.
13. Ershov V.V., Levin B.V. New data on the material composition of mud volcano products on Kerch Peninsula. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 471, no. 1, pp. 1149–1153. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1028334X16110027> (accessed 15 December 2020).
14. Zharkov R.V. Darginskoe mestorozhdenie termomineralnykh vod na severe o. Sakhalin [Darginsky deposit of thermomineral waters in the north of Sakhalin Island]. *Prirodnye katastrofy: izucheniye, monitoring, prognoz* [Natural hazards: study, monitoring, forecast]. Yuzhno-Sakhalinsk, IMGG FEB RAS, 2008. pp. 285–290.
15. Zharkov R.V. *Termalnye istochniki Yuzhnykh Kuril'skikh ostrovov* [Thermal springs of the South Kuril islands]. Vladivostok, Dalnauka, 2014. 378 p.
16. Kalacheva E.G., Taran Yu.A., Kotenko T.A., Inguadzhianto S., Voloshina E.V. The hydrothermal system of Mendeleev Volcano, Kunashir Island, Kuril Islands: The geochemistry and the transport of magmatic components. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2017, vol. 11, pp. 335–352. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0742046317050037> (accessed 15 December 2020).
17. Kalacheva E.G., Taran Yu.A. Processes controlling isotopic composition ( $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ ) of thermal waters of the Kuril Island Arc. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2019, vol. 13, pp. 201–215. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0742046319040031> (accessed 15 December 2020).
18. Budantseva N.A., Bychkov A.Yu., Chizhova Yu.N., Vasilchuk Yu.K. Distribution of  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  in hydrothermal waters of the Kamchatka Peninsula. *Moscow University Bulletin. Series 5, Geography*, 2011, vol. 3, pp. 67–71. In Rus.
19. Zharkov R.F. Modern physicochemical features of the thermal mineral water of the Darginsky deposit (Sakhalin Island). *Monitoring. Science and Technologies*, 2018, vol. 4, no. 37, pp. 35–40. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.25714/MNT.2018.37.004> (accessed 15 December 2020).
20. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone. *Chemical Geology*, 2019, vol. 525, pp. 58–81. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.018> (accessed 15 December 2020).
21. Mazzini A., Svensen H.H., Etiope G., Onderdonk N., Banks D. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2011, vol. 205, no. 3–4, pp. 67–83. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.05.008> (accessed 15 December 2020).
22. Kalacheva E., Taran Yu., Voloshina E., Inguaggiato S. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: geochemistry, solute fluxes and heat output. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2017, vol. 346, pp. 10–20. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001> (accessed 15 December 2020).
23. Svensen H., Karlsen D.A., Sturz A., Backer-Owe K., Banks D.A., Planke S. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA. *Geology*, 2007, vol. 35, no. 1, pp. 85–88. Available at: <https://doi.org/10.1130/G23101A.1> (accessed 15 December 2020).
24. Mazzini A., Scholz F., Svensen H.H., Hensen C., Hadi S. The geochemistry and origin of the hydrothermal water erupted at Lusi, Indonesia. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 90, pp. 52–66. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.018> (accessed 15 December 2020).
25. *Geologiya Azerbaydzhana. T. VII. Neft i gaz* [Geology of Azerbaijan. Vol. VII. Oil and gas]. Baku, Nafta-Press, 2008. 672 p.
26. Nikitenko O.A., Ershov V.V. Hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin Island. *Geosystems of Transition Zones*, 2020, vol. 4, no. 3, pp. 321–350. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.30730/grtz.2020.4.3.321-335.336-350> (accessed 15 December 2020).
27. Gladenkov Yu.B., Bazhenova O.K., Grechin V.I., Margulis L.S., Salnikov B.A. *Kaynozoy Sakhalina i ego neftegazonosnost* [The Cenozoic geology and the oil and gas presence in Sakhalin]. Moscow, GEOS Publ., 2002. 225 p.
28. Inguaggiato S., Mazzini A., Vita F., Sciarra A. The Arjuno-Welirang volcanic complex and the connected Lusi system: geochemical evidences. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 90, pp. 67–76. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.10.015> (accessed 15 December 2020).
29. Fallahi M.J., Obermann A., Lupi M., Karyono K., Mazzini A. The Plumbing system feeding the Lusi eruption revealed by ambient noise tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, vol. 122, no. 10, pp. 8200–8213. Available at: <https://doi.org/10.1002/2017JB014592> (accessed 15 December 2020).
30. Frolova Yu., Ladygin V., Rychagov S., Zukhubaya D. Effects of hydrothermal alterations on physical and mechanical properties of rocks in the Kuril–Kamchatka island arc. *Engineering Geology*, 2014, vol. 183, pp. 80–95. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2014.10.011> (accessed 15 December 2020).
31. Avdeyko G.P., Palueva A.A., Khleborodova O.A. Geodynamic conditions of volcanism and magma formation in the Kurile–Kamchatka island-arc system. *Petrology*, 2006, vol. 14, no. 3, pp. 230–246. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0869591106030027> (accessed 15 December 2020).
32. Lee S., Kang N., Park M., Hwang J.Y., Yun H., Jeong H.Y. A review on volcanic gas compositions related to volcanic activities and non-volcanological effects. *Geosciences Journal*, 2018, vol. 22, no. 1, pp. 183–197. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12303-017-0056-y> (accessed 15 December 2020).
33. Zelenskiy M.E., Taran Yu.A., Dubinina O.E., Shapar V.N., Polyntseva E.A. Sources of volatiles for a subduction zone volcano: Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Geochemistry International*, 2012, vol. 50, no. 6, pp. 502–521. <https://doi.org/10.1134/S001670291204009X> (accessed 15 December 2020).
34. Syvorotkin V.L., Sazonova L.V., Podgornova S.T. On structure of Mendeleev volcano (Kurilias) and its rocks genesis. *Electronic scientific publication Almanac Space and Time*, 2012, vol. 1, no. 1, pp. 1–5. In Rus.
35. Ladygin V.M., Frolova Yu.V., Rychagov S.N. The alteration of effusive rocks due to acidic leaching by shallow thermal waters: The Baranski geothermal system, Iturup Island. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2014, vol. 1, pp. 20–37. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0742046314010035> (accessed 15 December 2020).
36. Crundwell F.K. On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions. *ACS Omega*, 2017, vol. 2, pp. 1116–1127. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00019> (accessed 15 December 2020).
37. Burnside N.M., Westaway R., Banks D., Zimmermann G., Hofmann H., Boyce A.J. Rapid water-rock interactions evidenced by hydrochemical evolution of flowback fluid during hydraulic stimulation of a deep geothermal borehole in granodiorite: Pohang, Korea. *Applied Geochemistry*, 2019, vol. 111, pp. 104–445. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104445> (accessed 15 December 2020).
38. Drever J.I. *The geochemistry of natural waters*. New Jersey, Prentice-Hall, inc., Englewood Cliffs, 1982. 388 p.



39. Kharaka Y.K., Hanor J.S. *Treatise on geochemistry. Ch. 7.14. Deep fluids in sedimentary basins*. Oxford, Elsevier Ltd., 2014. pp. 471–515. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00516-7> (accessed 15 December 2020).
40. Derakhshan-Nejad Z., Sun J., Yun S., Lee Potential G. CO<sub>2</sub> intrusion in near-surface environments: a review of current research approaches to geochemical processes. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, vol. 41, pp. 2339–2364. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00263-0> (accessed 15 December 2020).
41. Ershov V.V., Shakirov R.B., Obzhurov A.I. Isotopic-geochemical characteristics of free gases of the South Sakhalin mud volcano and their relationship to regional seismicity. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 440, pp. 1334–1339. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1028334X11090169> (accessed 15 December 2020).
42. Mazzini A., Etiopie G., Svensen H.H. A new hydrothermal scenario for the 2006 Lusi eruption, Indonesia. Insights from gas geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, vol. 317–318, pp. 305–318. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.016> (accessed 15 December 2020).
43. Ershov V.V., Bondarenko D.D. Characterization of isotopic and chemical composition of gases ejected from mud volcanoes in different regions of the world. *Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geocryology*, 2020, vol. 3, pp. 23–35. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31857/S0869780920030029> (accessed 15 December 2020).
44. Shvartsev S.L. *Obshchaya gidrogeologiya* [General hydrogeology]. Moscow, Nedra Publ., 1996. 423 p.
45. Nikitenko O.A., Ershov V.V. Global patterns in formations of isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) of water from mud volcanoes. *Bulletin of KRAESC. Earth Sciences*, 2017, vol. 34 (2), pp. 49–60. In Rus.
46. Reyes A.G., Trompeter W.J. Hydrothermal water-rock interaction and the redistribution of Li, B and Cl in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Chemical Geology*, 2012, vol. 314–317, pp. 96–112. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.002> (accessed 15 December 2020).
47. Basharina L.A. Eksgalyatsii bazaltovykh i andezitovykh lav kamchatskikh vulkanov [Exhalation of basaltic and andesitic lavas of the Kamchatka volcanoes]. *Sovremenny vulkanizm. Trudy Vtorogo Vsesoyuznogo vulkanologicheskogo soveshchaniya* [Modern volcanism. Transactions of the Second All-Union Volcanological Meeting]. Moscow, Nauka Publ., 1996. Vol. 1. pp. 139–146.
48. Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, no. 11, pp. 1769–1782. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9) (accessed 15 December 2020).
49. Köster M.H., Williams L.B., Kudejova P., Gilg H.A. The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits. *Chemical Geology*, 2019, vol. 510, pp. 166–187. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.035> (accessed 15 December 2020).
50. You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Rosenbauer R., Bischoff J.L. Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 12, pp. 2435–2442. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00137-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00137-9) (accessed 15 December 2020).
51. Kopf A., Deyhle A. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chemical Geology*, 2002, vol. 192, no. 3–4, pp. 195–210. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00221-8) (accessed 15 December 2020).
52. Williams L.B., Hervig R.L., Wieser M.E., Hutcheon I. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 2001, vol. 174, no. 4, pp. 445–461. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8) (accessed 15 December 2020).
53. Martos-Villa R., Mata M.P., Williams L.B., Nieto F., Rey X.A., Sainz-Diaz C.I. Evidence of hydrocarbon-rich fluid interaction with clays: clay mineralogy and boron isotope data from Gulf of Cadiz Mud Volcano Sediments. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 8, pp. 1–25. Available at: <https://doi.org/10.3390/min10080651> (accessed 15 December 2020).
54. You C.F., Gieskes J.M. Hydrothermal alteration of hemi-pelagic sediments – experimental evaluation of geochemical processes in shallow subduction zones. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, pp. 1055–1066. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00024-5) (accessed 15 December 2020).

Received: 31 December 2020.

#### Information about the authors

**Olga A. Nikitenko**, researcher, Institute Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science.

**Valery V. Ershov**, Cand. Sc., leading researcher, Institute Marine Geology and Geophysics Far Eastern Branch Russian Academy of Science.