

На правах рукописи



НИКИТЕНКО Ольга Александровна

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ВОД НАЗЕМНЫХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: РЕГИОНАЛЬНЫЕ (НА ПРИМЕРЕ
О. САХАЛИН) И ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Южно-Сахалинск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМГиГ ДВО РАН), г. Южно-Сахалинск.

Научный руководитель: **Ершов Валерий Валерьевич**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования ФГБУН ИМГиГ ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск.

Официальные оппоненты: **Лепокурова Олеся Евгеньевна**, доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией гидрогеохимии и геоэкологии, директор Томского филиала ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ТФ ИНГГ СО РАН), г. Томск.

Сидкина Евгения Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), Геологический факультет, г. Москва.

Защита состоится «15» сентября 2022 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д.002.215.02 при ФГБУН Геологическом институте Российской академии наук (ГИН РАН) по адресу: 119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1, конференц-зал (4 этаж).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологической литературы Секции наук о Земле РАН по адресу: г. Москва, Старомонетный пер., д. 35 (здание ИГЕМ РАН) и на сайте ГИН РАН (www.ginras.ru/struct/19/10/files/Никитенко_диссертация.pdf).

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, в двух экземплярах просьба направлять по адресу: 119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1, ГИН РАН. Тел. +7 (495) 959-34-96, E-mail: loam@mail.ru.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук

И.В. Латышева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Грязевые вулканы – это природные флюидодинамические системы, в которых по разломным зонам в осадочных бассейнах происходит интенсивный перенос вещества и энергии на земную поверхность. Изучение геохимических аспектов грязевулканической деятельности имеет продолжительную историю и по мере накопления гидрогеохимических данных для грязевых вулканов из разных регионов Земли появляется необходимость обобщения и совокупного анализа этих сведений. Систематизация и анализ общемировых данных химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод позволит установить для них глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности, а также определить для рассматриваемых показателей химического и изотопного состава их средние значения, которые в перспективе возможно использовать для идентификации эруптивных выходов грязевых вулканов на земной поверхности. Кроме того, как показывает общемировая практика, при гидрогеохимических исследованиях грязевых вулканов обычно проводят разовые отборы небольшого количества проб на одном грязевом вулкане. Иногда интервал времени между повторными опробованиями одного и того же грязевого вулкана может составлять десятки лет. Результаты таких эпизодических исследований химического состава грязевулканических вод могут довольно сильно различаться, что может привести к ошибкам при интерпретации полученных гидрогеохимических данных. Известно также, что грифоны в пределах одного грязевого вулкана могут разгружать на земную поверхность воды, различающиеся по химическому составу, что оставляет открытым вопрос об однородности источников грязевулканического вещества или единстве процессов его формирования. Разрешение указанных вопросов требует проведения мониторинговых наблюдений (с систематическим отбором проб) на грязевом вулкане, по результатам которых представляется возможным изучить пространственно-временную динамику химического состава грязевулканических вод. Идентификация грязевых вулканов на местности, а также мониторинг за состоянием их активности необходимы для минимизации природных рисков, связанных с грязевулканической деятельностью, поскольку грязевые вулканы относятся к категории опасных природных явлений, извержения которых представляют серьезную угрозу для населенных территорий и инженерных сооружений.

Цель и задачи работы. Цель работы – определить закономерности формирования химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод на разных масштабах проявления наземного грязевого вулканизма: планетарном, региональном, локальном.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выполнить обобщение и статистический анализ данных химического и изотопного состава вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли.
2. На основе систематизированных общемировых гидрогеохимических данных выявить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности грязевулканических вод, а также установить основные факторы, обуславливающие формирование их химического и изотопного состава.

3. На основе систематизированных общемировых гидрогеохимических данных определить наиболее типичные концентрации основных компонентов ионно-солевого состава и значения изотопных показателей грязевулканических вод, а также корреляции между ними.

4. Провести отбор проб на грязевых вулканах о. Сахалин для получения новых данных об изотопном и химическом составе грязевулканических вод, а также выполнить с привлечением литературных сведений сравнительный анализ гидрогеохимических показателей для всех грязевых вулканов в регионе.

5. Реализовать гидрогеохимический мониторинг на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин) и оценить краткосрочную (в течение нескольких месяцев) пространственно-временную вариабельность химического состава грязевулканических вод в пределах одного вулкана.

6. Изучить связь гидрогеохимических показателей Южно-Сахалинского грязевого вулкана с интенсивностью разгрузки подземных флюидов, т.е. активностью вулкана, и на этом основании выявить возможные гидрогеохимические индикаторы грязевулканической активности.

Объектом исследования являются грязевые вулканы, располагающиеся в современное время на суше.

Предметом исследования выступают закономерности формирования химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод.

Фактический материал и методы исследований. В основу работы положены опубликованные сведения, а также собственные данные об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химическом составе вод около 200 наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах мира – Азербайджане, Грузии, Индии, Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США, Тайване, Тринидаде и Тобаго, Туркменистане и Японии. Для грязевых вулканов о. Сахалин, включая Южно-Сахалинский, Восточный и группу Пугачевских вулканов, использовались результаты собственных гидрогеохимических исследований. При этом отбор и анализ грязевулканических вод на Южно-Сахалинском грязевом вулкане был реализован в режиме мониторинга. Химиико-аналитические исследования грязевулканических вод проводились с использованием методов ионной хроматографии, титриметрии, потенциометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасной лазерной спектрометрии. Результаты собственных химиико-аналитических исследований и литературные данные были сведены в единые базы данных химических и изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) показателей для вод грязевых вулканов, которые послужили основой для анализа глобальных (общих) и региональных (специфических) закономерностей формирования химического и изотопного состава грязевулканических вод.

Научная новизна:

1. Впервые выполнено обобщение и статистический анализ общемировых данных химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава вод наземных грязевых вулканов Земли. Это позволило определить глобальные закономерности гидрогеохимии грязевых вулканов, а также установить наиболее типичные концентрации основных компонентов химического состава и значения изотопных показателей грязевулканических вод и, таким образом, получить

гидрогеохимические индикаторы, позволяющие идентифицировать эруптивные выходы грязевых вулканов на земной поверхности.

2. Впервые выполнен сравнительный анализ гидрогеохимических данных для всех грязевулканических проявлений о. Сахалин, что позволило определить несоответствие Дагинской и Лесновской флюидных систем типичным грязевым вулканам.

3. Впервые проведен детальный (по продолжительности, периодичности наблюдений, количеству опробованных грифонов) гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане, который позволил установить пространственно-временные вариации химического состава грязевулканических вод.

4. Впервые установлена взаимосвязь химического состава грязевулканических вод с интенсивностью разгрузки подземных флюидов, на основании которой были выделены гидрогеохимические индикаторы, отражающие степень активности грязевого вулкана.

Практическая значимость исследования. На основании полученных результатов представлена система гидрогеохимических индикаторов, позволяющих маркировать участки разгрузки грязевулканических флюидов на земную поверхность. Идентификация грязевых вулканов по данным химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава разгружаемых вод актуальна в тех случаях, когда они плохо выражены в рельефе или недоступны для визуального распознавания (например, вулканы, которые длительное время находятся в состоянии покоя). Кроме того, на основании данных, полученных в результате мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, были выделены гидрогеохимические индикаторы, отражающие изменения активности грязевого вулкана. Распознавание грязевых вулканов на местности, а также мониторинг состояния их активности необходимы для минимизации природных рисков, связанных с грязевулканической деятельностью, например, при проектировании инженерных сооружений.

Грязевулканические воды по своим геохимическим показателям проявляют большое сходство с пластовыми водами, что свидетельствует, по меньшей мере, о парагенетической связи грязевых вулканов с месторождениями нефти и газа. Это предположение подтверждается, в том числе, закономерным распространением грязевых вулканов в пределах крупных нефтегазоносных бассейнов. В этой связи геохимические характеристики подземных вод, разгружаемых грязевыми вулканами, могут дополнительно использоваться для оценки перспектив нефтегазоносности исследуемого региона.

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационного исследования. Автором в период с 2015 по 2017 гг. выполнены полевые работы с отбором проб на грязевых вулканах о. Сахалин (Южно-Сахалинском, Восточном и группе Пугачевских вулканов). В полевые сезоны 2015 и 2016 гг. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане автором проведен мониторинг химического состава грязевулканических вод. Большая часть химико-аналитических исследований грязевулканических вод выполнена автором самостоятельно в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия). Личное участие автора состоит также в систематизации, обработке и интерпретации гидрогеохимических данных наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли.

Достоверность научных результатов обеспечивается выполнением аналитических исследований современными надежными высокочувствительными методами химического анализа, использованием современных теоретических подходов к обоснованию механизмов формирования изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) и химического состава грязевулканических вод, значительным объемом фактического материала, полученного лично автором и за счет систематизации литературных данных, а также апробацией полученных результатов на различных конференциях и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Грязевулканические воды имеют характерные особенности химического состава: преимущественно слабощелочные (рН 7,5–8,5), минерализация 5–25 г/л, обогащены бором (50–200 мг/л), представлены Cl–Na (58 % проб), Cl– HCO_3 –Na (23 % проб) и HCO_3 –Cl–Na (12 % проб) типами. С ростом концентрации HCO_3^- в них увеличиваются значения отношений Na/Cl, K/Cl, Mg/Cl, B/Cl. Существенное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод оказывает поступление CO_2 в грязевулканические очаги.

2. Изотопные показатели ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод имеют схожие значения в разных регионах. Эмпирическая плотность распределения $\delta^{18}\text{O}$ бимодальна – максимумы частоты встречаемости находятся в диапазонах (+1; +2) ‰ и (+5; +6) ‰ SMOW. Эмпирическая плотность распределения значений δD асимметрична и одномодальна – максимум частоты встречаемости находится в диапазоне (–25; –10) ‰ SMOW. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод формируется в основном при смешении исходных седиментационно-погребенных морских вод с дегидратационными и метеорными водами.

3. Воды грязевых вулканов о. Сахалин гетерогенны по химическому и изотопному ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составу. Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли. Тогда как воды Дагинского грязевулканического проявления являются изотопно-легкими ($\delta^{18}\text{O} = (-15; -14)$ ‰ и $\delta\text{D} = (-107; -102)$ ‰ SMOW) и обедненными бором (1–27 мг/л), а воды Лесновского грязевулканического проявления являются ультрапресными (около 0,1 г/л) и относятся к нехарактерному для грязевых вулканов типу: HCO_3 –Cl– SO_4 –Na–Mg.

4. Химический состав вод в разных грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана статистически значимо различается. В грифонах с высокой активностью концентрации Na^+ , HCO_3^- и Mg^{2+} в среднем соответственно на 10, 20 и 40 % выше, чем в грифонах с низкой активностью. Концентрация Cl^- примерно одинакова во всех грифонах, т.е. не зависит от их активности. Концентрации Na^+ и Mg^{2+} не коррелируют с концентрацией Cl^- , но положительно коррелируют с концентрацией HCO_3^- .

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 28 работ, в том числе 11 работ в журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК. Результаты исследований представлялись на Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска» (г. Южно-Сахалинск, 2015 г.); VI Сахалинской молодежной научной школе «Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз» (г. Южно-Сахалинск, 2016 г.); III и IV Всероссийских научных конференциях с международным

участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (г. Чита, 2018 г., г. Улан-Уде, 2020 г.); XXVII и XXVIII Всероссийских молодежных конференциях с международным участием «Строение литосферы и геодинамика» (г. Иркутск, 2017 г., 2019 г.); III Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (г. Южно-Сахалинск, 2019 г.); XXIV Международном симпозиуме студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2020 г.); IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (г. Южно-Сахалинск, 2021 г.); XI Косыгинских чтениях «Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии» (г. Хабаровск, 2021 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 245 наименований. Работа изложена на 173 страницах, включает 45 рисунков и 7 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Ершову Валерию Валерьевичу за постоянную поддержку, неоценимую помощь и внимание на всех этапах проведения диссертационного исследования. Автор также признателен директору ИМГиГ ДВО РАН д.ф.-м.н. Л.М. Богомолу и научному руководителю ИМГиГ ДВО РАН д.ф.-м.н., члену-корреспонденту РАН Б.В. Левину за оказанную помощь в организации полевых работ по изучению грязевых вулканов о. Сахалин и поддержку на некоторых этапах проведения диссертационного исследования. Автор выражает свою благодарность всем сотрудникам отдела исследования вещественного состава геосфер Центра коллективного пользования и сотрудникам Лаборатории экологии растений и геоэкологии ИМГиГ ДВО РАН за совместное проведение полевых исследований: Ю.А. Перстневой, Г.В. Устюгову, Д.Д. Бондаренко, к.б.н. А.В. Копаниной, к.б.н. И.И. Власовой, А.И. Тальских, Е.О. Вацерионовой, И.М. Климанцову. Автор также благодарит Р.В. Жаркова за предоставленные фотоматериалы Дагинского грязевулканического проявления. Особую признательность автор выражает д.г.-м.н. В.Ю. Лаврушину за ценные советы и рекомендации при работе над диссертацией. За проявленное внимание к диссертационному исследованию и конструктивную критику автор также благодарит д.г.-м.н. Э.В. Сокол и к.г.-м.н. С.Н. Кох.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, обозначен личный вклад автора в объеме выполненных работ, а также приведены сведения апробации полученных результатов.

Глава 1. Состояние изученности геохимии вод грязевых вулканов и постановка научной проблемы

Геохимические исследования продуктов деятельности грязевых вулканов ведутся уже около ста лет. За это время в литературе был накоплен достаточно большой объем изотопно-химических данных для грязевулканических вод, газов и брекчии (например, Буякайте и др., 2014; Лаврушин и др., 2015; Лаврушин и др., 2021; Capozzi, Picotti, 2002; Chao et al., 2013; Dia et

al., 1999; Fotoohi, Negaresh, 2016; Hamada et al., 2009; Martinelli, Judd, 2004; Mazzini et al., 2009; Madonia et al., 2011; Nakada et al., 2011; Oppo et al., 2014; Ray et al., 2013; Sokol et al., 2021; You et al., 2004). Основное внимание в таких исследованиях уделяется геохимии грязевулканических вод и газов, тогда как литохимические исследования твердых выбросов грязевых вулканов на сегодняшний день довольно ограничены. Вероятно, это обусловлено тем, что большинство существующих гипотез о механизмах образования грязевых вулканов основаны на представлениях, что водная и газовая компоненты флюидов выступают иницирующими факторами в формировании зон аномально высокого пластового давления (АВПД), которыми характеризуются грязевулканические очаги. Как правило, происхождение грязевых вулканов связывают с осадочным циклом преобразования органического и минерального вещества или тектоническими напряжениями, способствующими уплотнению осадочной толщи и интенсивному отжатию газодных флюидов (Лаврушин и др., 2015; Холодов, 2002; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017).

Современные гидрогеохимические исследования грязевых вулканов преимущественно проводятся с целью установления источников и направленности постседиментационных преобразований водной фазы грязевулканических флюидов. Многие исследователи придерживаются мнения, что основным источником водной компоненты грязевулканического вещества являются седиментационные воды морского генезиса, эволюция которых связана с литогенезом осадочных пород. При интерпретации данных о химическом составе грязевулканических вод широко используется модель смешения вод из разных источников – преимущественно исходных седиментационных морских вод с метеорными и дегидратационными водами. При этом в публикациях, посвященных геохимическим исследованиям грязевулканических вод, как правило, приводятся данные для одного или нескольких грязевых вулканов из одного региона или же рассматривается какая-либо грязевулканическая провинция в целом. В то время как работы, в которых проводятся глобальные обобщения и/или сравнительный анализ гидрогеохимических данных для разных грязевулканических провинций, в настоящее время практически отсутствуют. Важно также подчеркнуть, что в основе большинства гидрогеохимических исследований грязевых вулканов лежат аналитические определения небольшого количества проб, отобранных на одном вулкане, нередко интервал времени между повторными опробованиями вулкана может составлять десятки лет. В связи с этим закономерности изменения химического состава грязевулканических вод во времени и в пространстве (в пределах поля одного вулкана) изучены недостаточно. Изучить такие закономерности представляется возможным только при проведении мониторинговых наблюдений на грязевом вулкане с систематическим отбором проб.

Глава 2. Фактический материал и методы исследований

В основу диссертационного исследования положены литературные сведения, а также собственные данные об изотопном ($\delta^{18}\text{O}$, δD) и химическом составе вод наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах мира – Азербайджане, Грузии, Индии, Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США, Тайване, Тринидаде и Тобаго, Туркменистане и Японии. В общей сложности исследованиями охвачено около 200

грязевых вулканов. Собранные литературные данные и результаты собственных химико-аналитических исследований были сведены в единые базы данных химических и изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD) показателей для вод грязевых вулканов. База химического состава грязевулканических вод насчитывает в общей сложности около 400 проб, база изотопных показателей – около 350 проб. Созданные базы данных послужили основой для анализа глобальных (общих) и региональных (специфических) закономерностей формирования химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава грязевулканических вод. Для грязевых вулканов о. Сахалин совместно с литературными данными использовались результаты собственных гидрогеохимических исследований, которые были получены в полевых сезонах 2015–2017 гг. Основная часть этих исследований была выполнена на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, также исследования проводились на вулкане Восточный и группе Пугачевских грязевых вулканов. Отбор проб на Южно-Сахалинском грязевом вулкане был реализован в режиме мониторинга. Режимные опробования на этом вулкане проводились на протяжении двух лет (2015–2016 гг.) с мая по сентябрь с периодичностью один раз в две недели. Для анализа связи геохимических показателей грязевулканических вод с интенсивностью разгрузки подземных флюидов отбор проб осуществлялся каждый раз из нескольких грифонов вулкана, которые отличались между собой по уровню активности (высокая, средняя, низкая).

Камеральная обработка проб и основной объем химико-аналитических работ был выполнен автором самостоятельно в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск, Россия) с использованием методов ионной хроматографии, титриметрии, потенциометрии и кондуктометрии. Для грязевулканических вод определялись рН, удельная электрическая проводимость, концентрации компонентов ионно-солевого состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^-). Дополнительно для части проб грязевулканических вод проводились измерения концентраций бора и определения изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, δD) состава. Измерения концентраций бора выполнялись в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН спектрофотометрическим методом, а также в Лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Определения стабильных изотопов кислорода и водорода проводились методом инфракрасной лазерной спектроскопии в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ (г. Санкт-Петербург, Россия) и в Лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, Россия). Для последующего анализа гидрогеохимических данных использовались различные методы математической статистики (преимущественно методы непараметрической статистики) с применением средств Microsoft Office. Расчёт глубинных температур осуществлялся с применением различных гидрохимических геотермометров. Графическое оформление результатов исследований осуществлялось с помощью программы CorelDraw X8 Graphic.

Глава 3. Химический состав вод грязевых вулканов Земли

На основании составленной базы данных для вод наземных грязевых вулканов были выявлены характерные особенности химического состава. По уровню рН воды грязевых вулканов являются в основном нейтральными, слабощелочными или щелочными (рис. 1а). Минерализация грязевулканических вод варьирует в широких пределах – встречаются как

пресные, так и соленые воды, а также рассолы (рис. 1б). Однако для большей части проб (около 75 %) характерен небольшой разброс минерализации – от 5 до 25 г/л. Доля пресных вод (до 1 г/л) составляет чуть больше 1 % от общего числа проанализированных проб. Около 2 % грязевулканических вод отличаются высокой минерализацией – от 50 до 354 г/л.

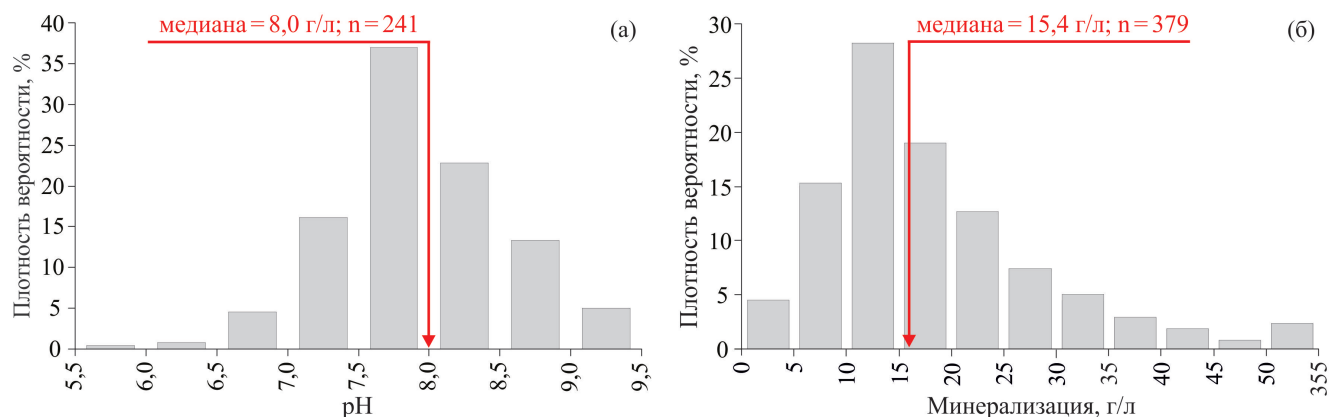


Рис. 1. Эмпирическая плотность вероятности значений pH (а) и общей минерализации (б) для вод наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб).

В анионном составе грязевулканических вод преобладают Cl^- и HCO_3^- (рис. 2). Концентрация Cl^- изменяется в диапазоне от 0,04 до 175 г/л. Около 72 % проб характеризуются содержанием Cl^- от 2 до 12 г/л. Содержание HCO_3^- для 50 % проб составляет более 2 г/л. При этом максимальное содержание HCO_3^- в грязевулканических водах составляет 15 г/л. Концентрация SO_4^{2-} в пробах варьирует в широком диапазоне значений, однако, для большинства грязевых вулканов (87 % проб) содержание SO_4^{2-} не превышает 200 мг/л. Среди катионов в грязевулканических водах преобладает Na^+ , концентрации которого изменяются от 0,01 до 109 г/л (рис. 2). Около 80 % проб характеризуются содержанием Na^+ от 2 до 10 г/л. Остальные катионы в составе грязевулканических вод представлены в значительно меньших концентрациях. Содержание Mg^{2+} составляет до 150 мг/л для 83 % проб, содержание K^+ – менее 100 мг/л для 87 % проб, содержание Ca^{2+} – менее 100 мг/л для 80 % проб. Особенностью вод грязевых вулканов являются повышенные концентрации бора, сопоставимые с концентрациями основных анионов и катионов. Для 84 % проб грязевулканических вод содержание бора находится в пределах 200 мг/л, а его максимальные концентрации могут достигать 915 мг/л.

Химический состав вод грязевых вулканов в разных регионах имеет специфические особенности (рис. 3). Прежде всего, грязевулканические воды в разных регионах относятся к разным гидрохимическим типам. Осреднение химического состава грязевулканических вод по регионам показало, что в основном они принадлежат к Cl-Na (58 % проб) и $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ (23 % проб) типам. При этом часто в некоторых грязевых вулканах встречаются воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типа (12 % проб). По показателю минерализации грязевулканические воды в разных регионах тоже несколько отличаются. Наименьшей минерализацией характеризуются воды грязевых вулканов Индии – средний показатель составляет около 6 г/л. Наиболее высокие значения минерализации характерны для вод грязевых вулканов Туркменистана – в среднем 97 г/л. Помимо этого, довольно сильно в грязевулканических водах из разных регионов варьирует содержание бора. Наиболее высокое содержание бора (в среднем от 230 до 380 мг/л) отмечается

для грязевых вулканов Таманского и Керченского п-ов, а также о. Сахалин. Более низкие концентрации бора (в среднем от 40 до 50 мг/л) характерны для грязевых вулканов Тринидада и Тобаго, Тайваня, Италии и Грузии.

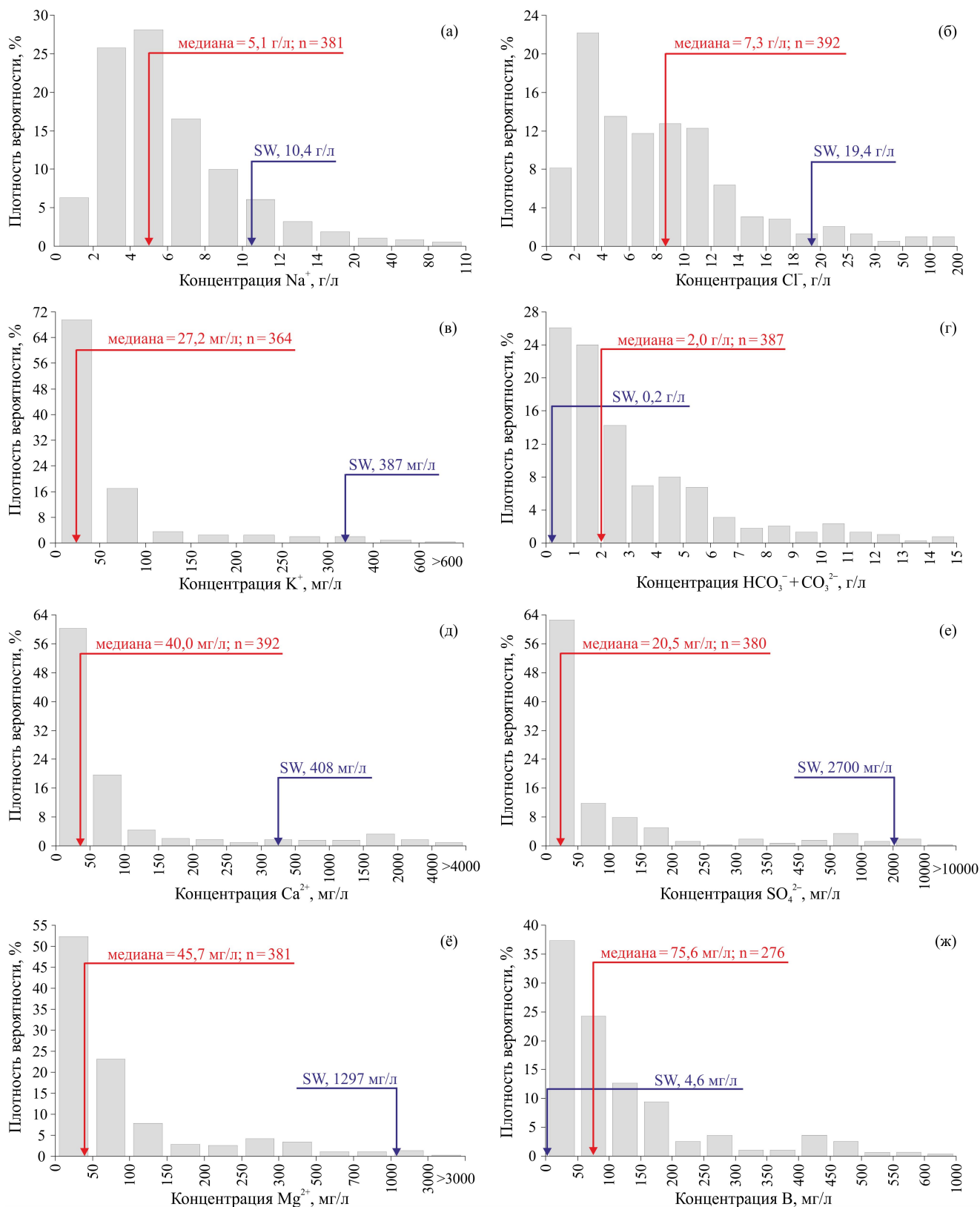


Рис. 2. Эмпирическая плотность вероятности концентраций основных компонентов химического состава в водах наземных грязевых вулканов Земли (n – количество проб). Для сравнения показаны концентрации соответствующих компонентов в морской воде (SW).

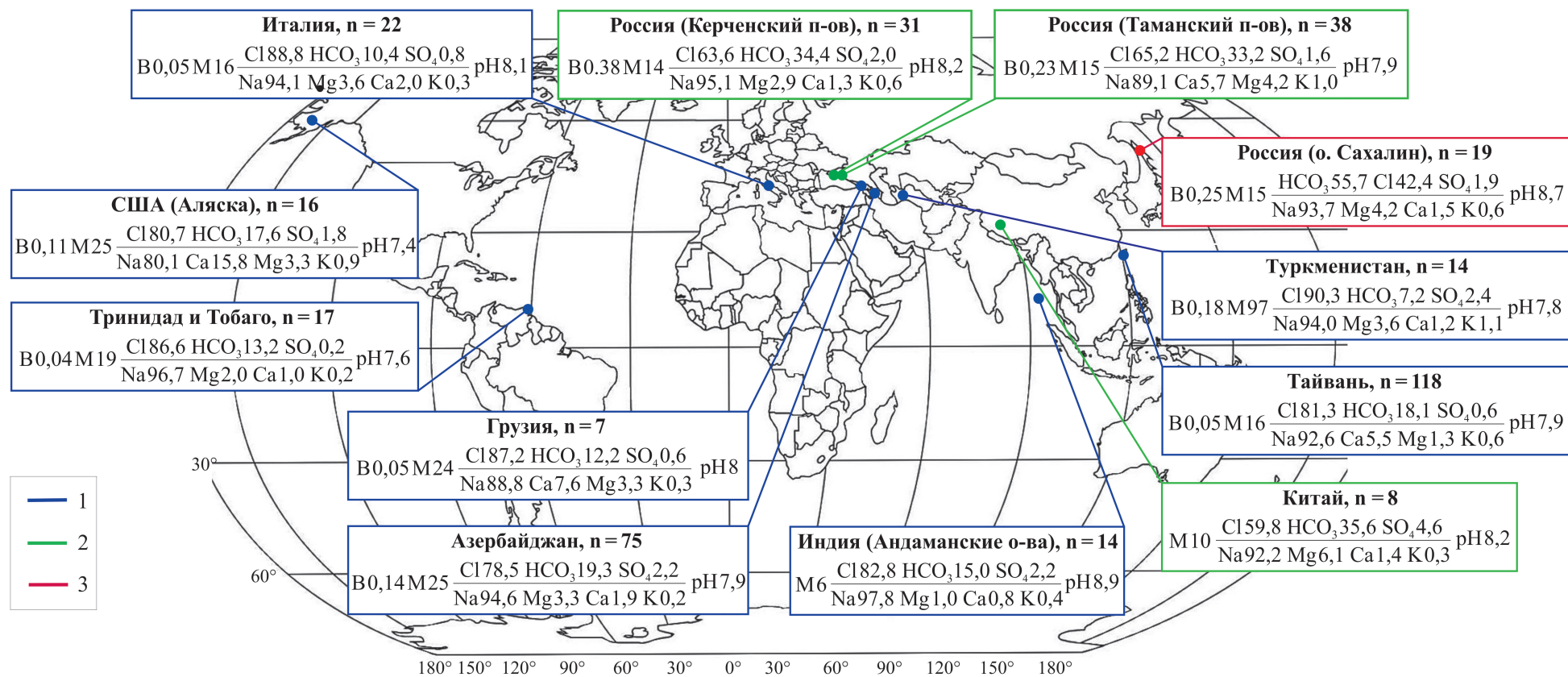


Рис. 3. Пространственное (географическое) распределение химического состава вод наземных грязевых вулканов Земли: 1 – воды Cl–Na типа; 2 – воды Cl–HCO₃–Na типа; 3 – воды HCO₃–Cl–Na типа. Химический состав представлен в виде формулы Курлова, в которой показаны средние значения компонентов (минерализация и концентрации бора приведены в г/л). Возле названия региона указано количество проб, использованных для расчета минерализации грязевулканических вод.

Согласно данным, полученным из расчетов по гидрогеохимическим геотермометрам (Mg-Li, Na-Li, Na-K и K-Mg), установлено также, что воды грязевых вулканов в разных регионах формируются при разных температурах. Преимущественный диапазон температур генерации вод для большинства исследуемых грязевых вулканов находится в интервале от 50 до 100 °С. Наиболее высокие температурные условия генерации грязевулканических вод установлены для вулканов Аляски, Туркменистана, Керченского п-ова и о. Сахалин. Медианные значения глубинных температур по разным геотермометрам для вод грязевых вулканов Аляски составляют от 97 до 134 °С, для Туркменистана – от 98 до 99 °С, для Керченского п-ова – от 68 до 117 °С и для о. Сахалин – от 71 до 160 °С. Достаточно высокие температуры генерации грязевулканических вод были получены для вулканов Тайваня и Таманского п-ова по Na-K и K-Mg геотермометрам. По указанным геотермометрам глубинные температуры для вод грязевых вулканов Тайваня составляют от 87 до 88 °С, а для Таманского п-ова – от 83 до 92 °С. Для остальных регионов диапазон расчетных температур генерации грязевулканических вод находится преимущественно в диапазоне от 50 до 60 °С. Исходя из значений глубинных температур, рассчитанных по геотермометрам, и региональных геотермических градиентов, ориентировочные глубины залегания грязевулканических очагов в разных регионах различаются незначительно и составляют от 1,0 до 3,5 км.

На основании совместного анализа общемировых данных о химическом и изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составе грязевулканических вод установлено, что при формировании грязевулканических очагов в них локализуются главным образом седиментационно-погребенные морские воды. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом обусловлены взаимодействием в системе «вода-порода-газ». Среди таких взаимодействий можно отметить поступление CO_2 в грязевые вулканы, гидролиз алюмосиликатов, сорбция-десорбция элементов из обменного комплекса глин, иллитизация смектита, сульфатредукция, осаждение карбонатных минералов. Большую роль в формировании грязевулканических вод оказывают процессы разбавления (метеорными и дегидратационными водами) и испарительного концентрирования. Наложение указанных процессов, интенсивность протекания которых отличается в разных грязевых вулканах, обуславливает наблюдаемое многообразие химического состава грязевулканических вод и установленные различия между грязевыми вулканами из разных регионов.

Глава 4. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) вод грязевых вулканов Земли

Воды наземных грязевых вулканов характеризуются широкими диапазонами значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Величина $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах изменяется от $-6,8$ до $+17,7$ ‰ SMOW. Эмпирическая плотность распределения $\delta^{18}\text{O}$ практически симметрична и имеет бимодальный характер, максимумы частоты встречаемости находятся в диапазонах $(+1; +2)$ ‰ и $(+5; +6)$ ‰ (рис. 4). Значения δD в грязевулканических водах варьирует от -116 до $+17$ ‰. Эмпирическая плотность распределения значений δD асимметрична и имеет одномодальный характер, максимум частоты встречаемости находится в диапазоне $(-25; -10)$ ‰ (рис. 5). Известно, что в условиях весьма затрудненного водообмена главными факторами, контролирующими изотопный состав подземных вод, выступают температура и литологический состав вмещающих пород (Федоров, 1989). В этой связи бимодальность распределения значений $\delta^{18}\text{O}$

может указывать на различия в условиях протекания процессов грязевулканической деятельности – например, на отличия литологических характеристик вмещающих пород в грязевулканических очагах или температур, при которых происходит формирование грязевулканических вод.

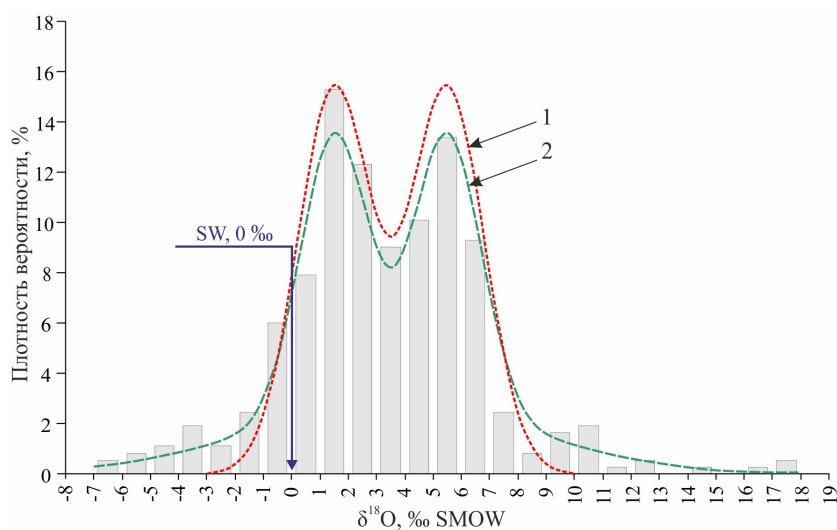


Рис. 4. Эмпирическая плотность вероятности значений $\delta^{18}\text{O}$ для вод наземных грязевых вулканов Земли. Пунктирными линиями показаны: 1 – аппроксимация изотопных данных суммой двух нормальных случайных величин, 2 – аппроксимация изотопных данных суммой трех нормальных случайных величин. Для сравнения показано значение $\delta^{18}\text{O}$ для морской воды (SW).

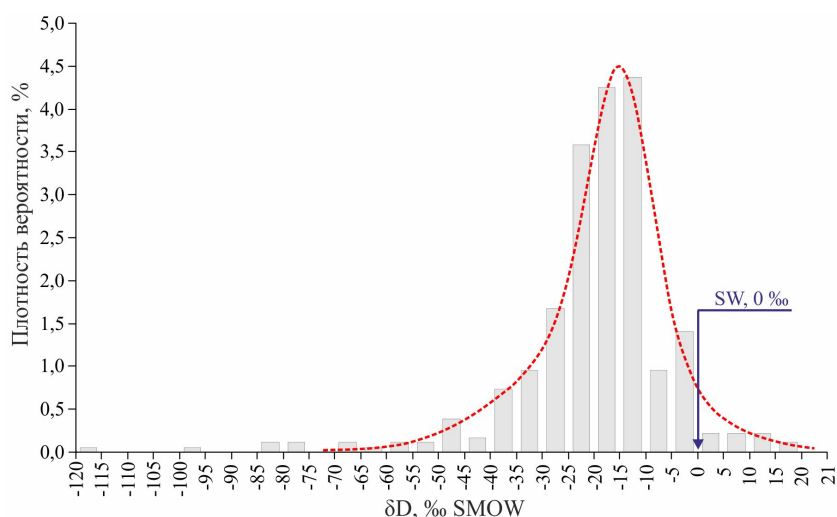


Рис. 5. Эмпирическая плотность вероятности значений δD для вод наземных грязевых вулканов Земли. Пунктирной линией показана аппроксимация данных суммой двух нормальных случайных величин. Для сравнения показано значение δD для морской воды (SW).

Наблюдаемые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD грязевулканических вод определяются в основном двумя процессами – смешением исходных седиментационно-погребенных морских вод с водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов, а также их разбавлением метеорными водами. Вероятно, первый процесс происходит преимущественно на стадии формирования грязевулканических очагов, второй процесс – на современном этапе грязевулканической деятельности. Для части проанализированных проб, обогащение ^{18}O может быть обусловлено изотопным обменом грязевулканических вод с вмещающими породами. Также для некоторых проб не исключается возможность изотопного фракционирования в процессе подземного испарения, при котором происходит выброс изотопно-облегченной паровой смеси, что приводит к накоплению в грязевулканическом очаге изотопно-тяжелых вод.

Анализ пространственного (географического) распределения изотопных показателей ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) показал, что явных региональных закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в грязевулканических водах не наблюдается – значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в разных регионах схожи между собой (рис. 6).

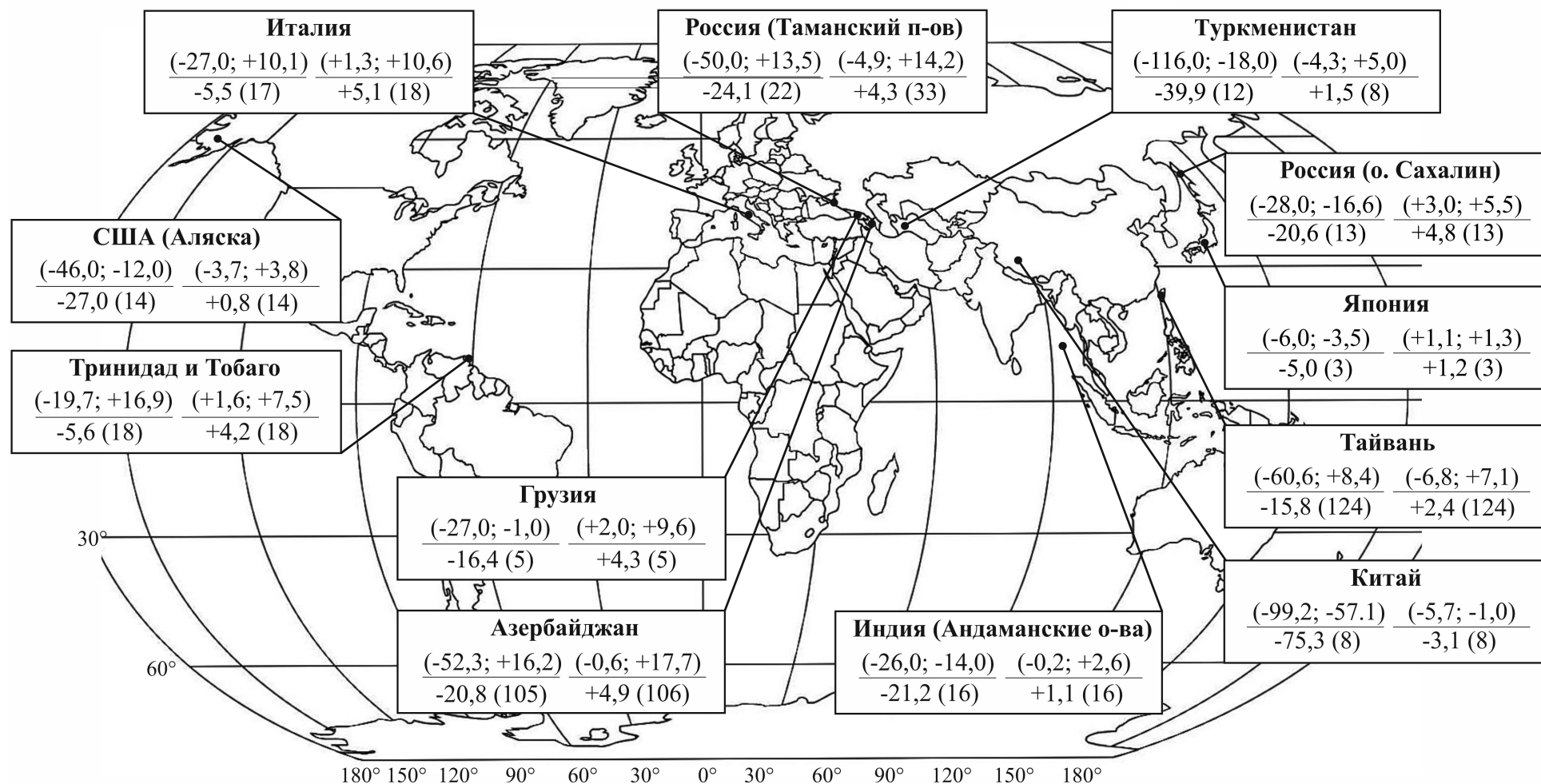
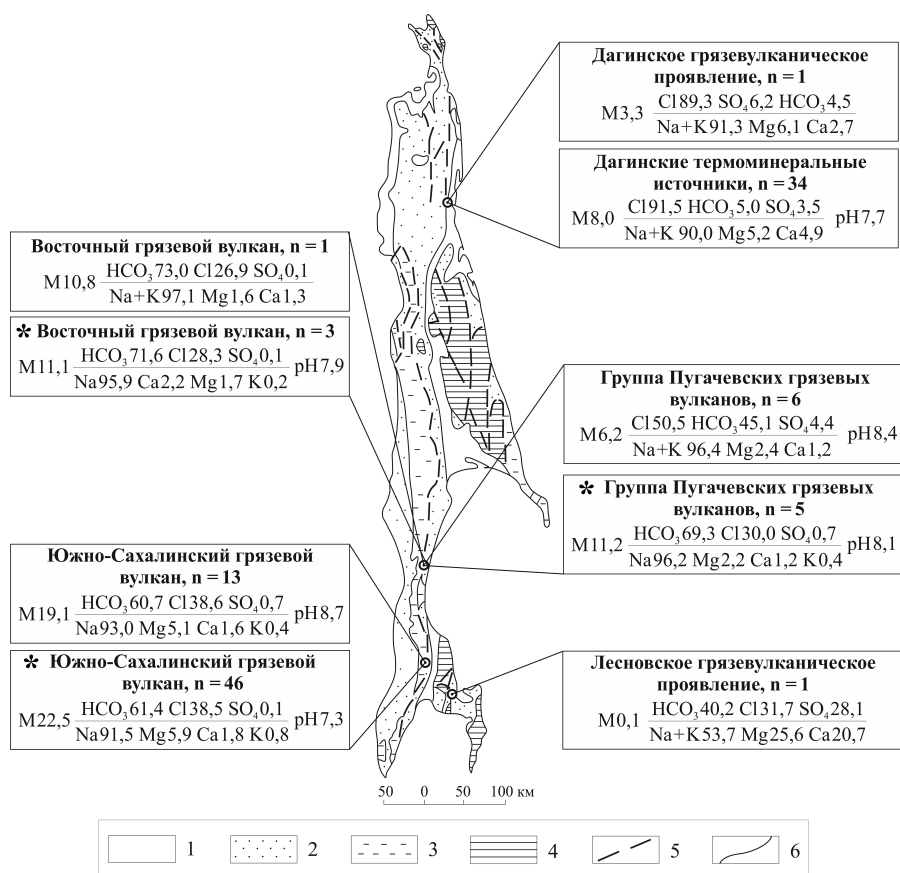


Рис. 6. Пространственное (географическое) распределение изотопного состава (δD и $\delta^{18}O$) вод наземных грязевых вулканов Земли. В числителе дроби последовательно указаны диапазоны колебаний значений δD и $\delta^{18}O$, в знаменателе – их средние значения и количество проанализированных проб (в скобках).

Глава 5. Геохимическая характеристика вод грязевых вулканов о. Сахалин

Воды грязевых вулканов о. Сахалин гетерогенны по химическому составу (рис. 7). Прежде всего, гетерогенность проявляется в различиях общей минерализации грязевулканических вод в регионе. Наиболее высокая минерализация установлена для вод Южно-Сахалинского, Восточного и группы Пугачевских грязевых вулканов, более низкая – для вод Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений. Минерализация вод Южно-Сахалинского вулкана в среднем составляет 22,5 г/л, Пугачевских вулканов – 11,2 г/л, вулкана Восточный – 11,1 г/л. Тогда как воды Дагинского грязевулканического проявления имеют минерализацию 3,3 г/л, а Лесновского – 0,1 г/л. По соотношению основных анионов и катионов воды грязевых вулканов о. Сахалин также отличаются и принадлежат к разным гидрохимическим типам. Воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов относятся к $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ типу, воды Дагинского грязевулканического проявления – к Cl--Na типу, воды Лесновского грязевулканического проявления – к $\text{HCO}_3\text{--Cl--SO}_4\text{--Na--Mg}$ типу. Грязевулканические воды о. Сахалин заметно различаются по содержанию бора и лития. Концентрации лития в водах грязевых вулканов о. Сахалин варьируют от 0,2 до 7,3 мг/л, а содержание бора – от 210 до 360 мг/л. Наиболее высокое содержание лития характерно для вод Южно-Сахалинского вулкана, в то время как наиболее высокая концентрация бора наблюдается в водах вулкана Восточный. В свою очередь, по имеющимся в литературе данным, концентрации лития и бора в водах Дагинских термоминеральных источников заметно ниже и не превышают 0,7 мг/л и 27,5 мг/л соответственно (Жарков, 2018).



1 – четвертичный комплекс отложений; 2 – палеоген-неогеновый комплекс отложений; 3 – меловой комплекс отложений; 4 – палеозой-мезозойский комплекс отложений; 5 – основные разрывные дислокации, 6 – стратиграфические границы. Для компонентов химического состава представлены средние значения; n – количество проб; звездочкой обозначены результаты собственных исследований автора.

Рис. 7. Пространственное распределение химического состава вод грязевых вулканов о. Сахалин с указанием геологических условий по (Мельников и др., 2005) (с изменениями автора).

Воды грязевых вулканов о. Сахалин характеризуются широким диапазоном значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD : от $-15,3$ до $+7,2$ ‰ и от $-106,8$ до $-15,7$ ‰ SMOW соответственно. Изотопные показатели вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов между собой отличаются незначительно, образуя практически единое поле на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD , в то время как воды Дагинского грязевулканического проявления располагаются обособленно от остальных грязевых вулканов (рис. 8). Изотопный состав вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов существенно отличается от метеорных и морских вод. Значений $\delta^{18}\text{O}$ для вод этих вулканов находятся преимущественно в диапазоне от $+1,0$ до $+7,2$ ‰, а значения δD колеблются в интервале от $-36,0$ до $-15,0$ ‰. В свою очередь, фигуративные точки, соответствующие водам Дагинского грязевулканического проявления, локализируются непосредственно на линии метеорных вод без проявления выраженного «кислородного сдвига». Значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для этих вод располагаются в интервалах от $-15,3$ до $-14,1$ и от $-106,8$ до $-101,7$ ‰ соответственно. Таким образом, наблюдаемые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для вод Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов свидетельствуют о том, что первоначальным источником для них являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, тогда как значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD термоминеральных вод на Дагинском участке свидетельствует об их метеорном происхождении.

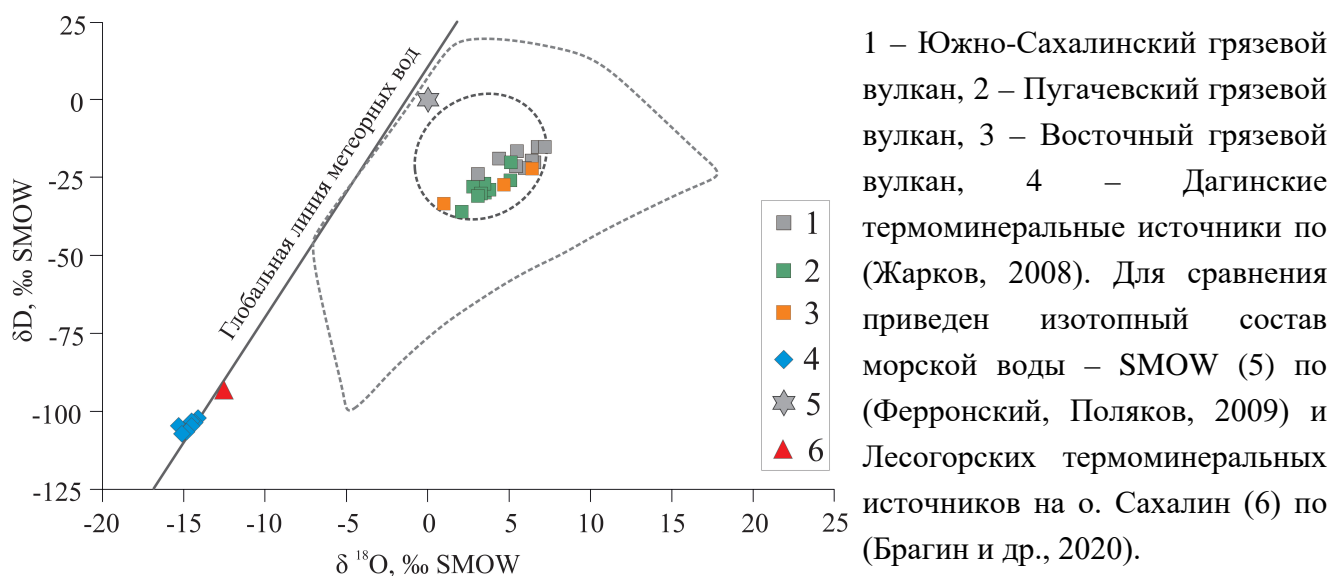


Рис. 8. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) вод грязевых вулканов о. Сахалин. Пунктирной линией выделена область, соответствующая соотношению $\delta^{18}\text{O}$ и δD в водах грязевых вулканов из разных регионов Земли (эллипсом отмечена область наиболее типичных значений).

Грязевые вулканы о. Сахалин несколько различаются и по температурам формирования грязевулканических вод, рассчитанных с помощью гидрохимических геотермометров (Mg-Li, Na-Li, Na-K, K-Mg). Глубинные температуры для вулкана Восточный по данным геотермометрам составляют от 51 до 55 °C. Аналогичные оценки для Южно-Сахалинского и Пугачевского вулканов заметно выше и находятся в диапазонах 81 – 151 и 69 – 136 °C соответственно. Глубинные температуры для вод Дагинских термоминеральных источников составляют от 65 до 100 °C. Исходя из значений температур формирования грязевулканических вод, полученных по Mg-Li геотермометру, который является наиболее подходящим для вод

грязевых вулканов, и величин геотермических градиентов на исследуемых территориях, средняя глубина залегания резервуаров, из которых осуществляется водное питание, для Южно-Сахалинского вулкана составляет около 2,6 км, для Пугачевского вулкана – 2,5 км, для вулкана Восточный – 1,3 км, для Дагинского грязевулканического проявления – 2,0 км.

В целом совокупный анализ изотопно-химических данных для вод грязевых вулканов о. Сахалин показал, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли, тогда как для вод Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений такого соответствия не установлено.

Глава 6. Геохимические исследования вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (о. Сахалин) в режиме мониторинга

Многие важные вопросы, касающиеся геохимии грязевулканических вод, требуют изучения динамики их химического состава, что возможно только при проведении мониторинговых наблюдений на грязевом вулкане с систематическим отбором проб. Такой гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане был проведен впервые на Южно-Сахалинском грязевом вулкане в рамках настоящего диссертационного исследования. Режимные наблюдения и отбор проб на Южно-Сахалинском грязевом вулкане проводились в полевые сезоны (с мая по сентябрь) в 2015 и 2016 гг. Отбор проб осуществлялся каждые две недели из пяти (системных) грифонов вулкана, которые отличались степенью активности. В период проведения мониторинга 2015 г. высокая активность наблюдалась у грифона 1, среднюю активность имели грифоны 2, 5, 3 (перечислены в порядке ее убывания), низкая активность была установлена для грифона 4. Для расширения площади опробования и повышения представительности выборки гидрогеохимических данных периодически отбирались пробы из других грифонов вулкана.

Результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, показали, что все исследуемые грифоны вулкана выносят на земную поверхность слабощелочные воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типа, минерализация которых не превышает 25 г/л. Установлено также, что для грязевулканических вод характерны временные и пространственные (в разных грифонах вулкана) вариации химического состава (рис. 9). Вариации химического состава грязевулканических вод во времени обусловлены разбавлением на поверхности вулкана атмосферными осадками. При подмешивании в грифоны метеорных вод наблюдается снижение общей минерализации грязевулканических вод (и соответственно концентраций всех компонентов ионно-солевого состава), а также согласованное уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Идентификация случаев разбавления грязевулканических вод атмосферными осадками имеет важное значение при интерпретации гидрогеохимических данных. При разбавлении атмосферными осадками практически между всеми компонентами ионно-солевого состава отмечаются положительные корреляции, тогда как для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, характер корреляционных зависимостей меняется. В свою очередь, пространственные вариации химического состава грязевулканических вод связаны с изменениями активности грифонов вулкана. В водах более активных грифонов установлены более высокие концентрации HCO_3^- , Na^+ и Mg^{2+} . Содержание

HCO_3^- в водах наиболее активного грифона примерно на 20 % выше, чем в водах из грифона с самой низкой активностью. Аналогичное сопоставление концентрации Na^+ и Mg^{2+} демонстрирует различия на 10 % и 40 % соответственно. В то же время концентрация Cl^- во примерно одинакова всех грифонах вулкана и не зависит от их активности.

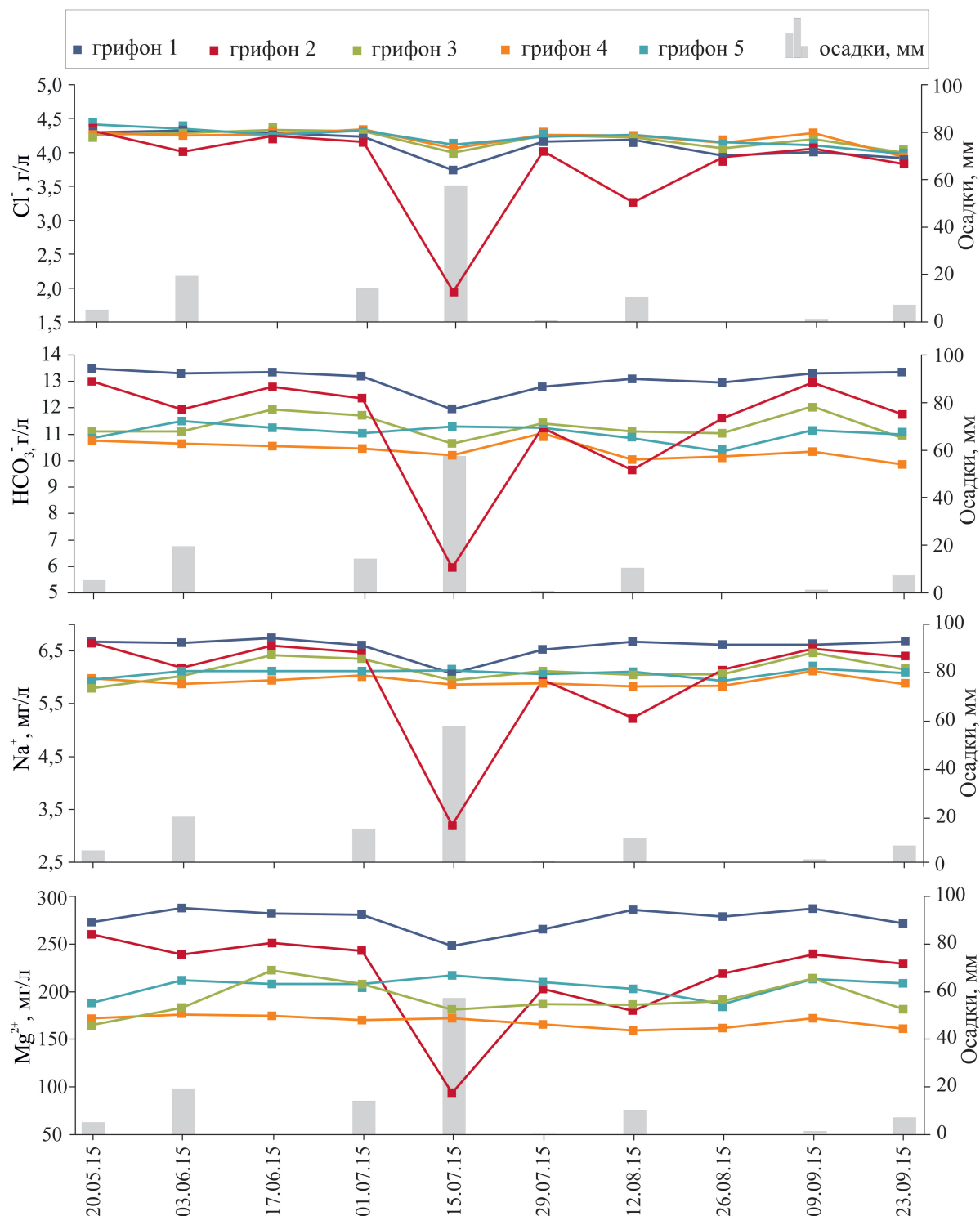


Рис. 9. Вариации компонентов химического состава вод из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана в период проведения мониторинга в 2015 г. в сопоставлении с количеством выпавших осадков за двое суток до отбора проб.

Анализ корреляционных зависимостей между геохимическими параметрами грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, показывает, что содержание Na^+ в них отчетливо коррелирует с концентрацией HCO_3^- . Тогда как зависимость Na^+ с содержанием Cl^- отсутствует. Кроме того, высокая корреляционная связь HCO_3^- была выявлена также с концентрацией Mg^{2+} , при отсутствии корреляции с Cl^- (рис. 10). Таким образом, установленные корреляционные зависимости показывают, что в водах с наиболее высоким содержанием HCO_3^- отмечаются наиболее высокие концентрации Na^+ и Mg^{2+} . На рисунке 10 наглядно показаны различия в содержании Mg^{2+} и HCO_3^- в водах из грифона с наиболее высокой и наиболее низкой активностью. Очевидно, что отсутствие зависимости между концентрациями Na^+ и Cl^- , а также между Mg^{2+} и Cl^- свидетельствует о дополнительном источнике поступления этих компонентов в грязевулканические воды.

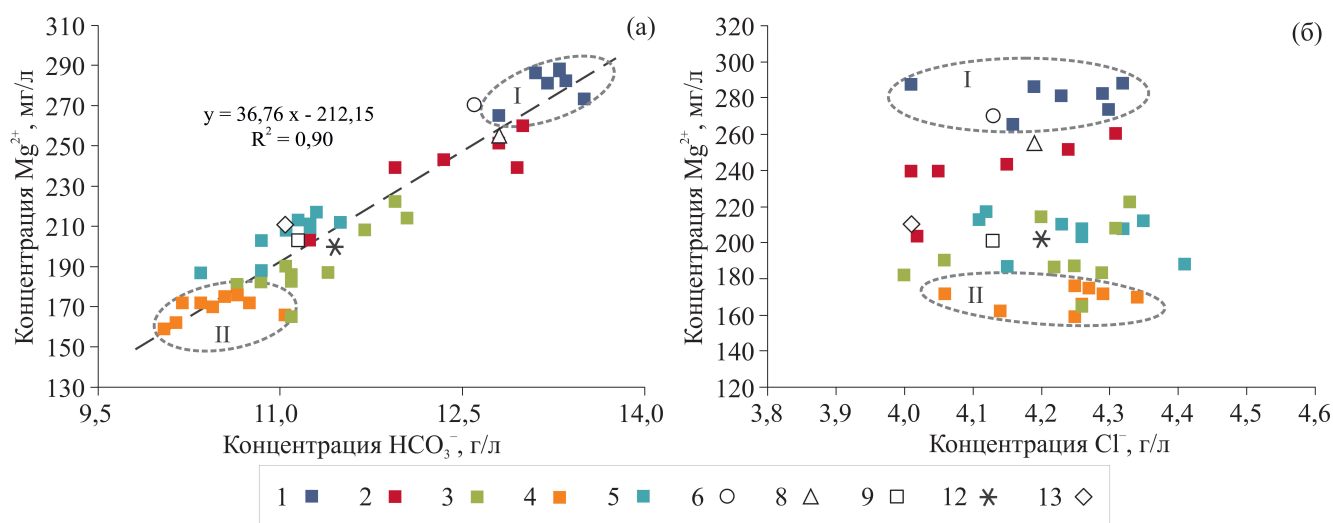


Рис. 10. Соотношение концентраций Mg^{2+} и HCO_3^- (а), Mg^{2+} и Cl^- (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками) по данным мониторинга 2015 г.: 1–13 – номера грифонов; I – воды из грифона с наиболее высокой активностью; II – воды из грифона с самой низкой активностью.

Выявленные различия концентраций Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана, которые имели разную степень активности, устойчивы во времени и были установлены по результатам мониторинга 2015 и 2016 гг. Полученные закономерности позволяют использовать указанные гидрохимические показатели в качестве индикаторов грязевулканической активности. В случае изменения активности грифона вулкана концентрация Cl^- в грязевулканических водах остается постоянной, а концентрации Na^+ , Mg^{2+} и HCO_3^- изменяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ общемировых данных позволил установить глобальные (общие) и региональные (специфические) особенности химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) состава для вод наземных грязевых вулканов из разных регионов Земли. Грязевулканические воды в основном являются слабощелочными с минерализацией от 5 до 25 г/л и, как правило, принадлежат к Cl-Na типу

(около 59 % проб), меньшее распространение среди них получили воды Cl–HCO₃–Na типа (около 23 % проб) и HCO₃–Cl–Na типа (около 12 % проб). В то же время явных региональных закономерностей формирования изотопного состава грязевулканических вод не наблюдается – значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD в разных регионах схожи между собой. Согласно полученным эмпирическим распределениям плотностей вероятности изотопных показателей было установлено, что распределение значений δD в грязевулканических водах является асимметричным и одномодальным с максимумом в интервале (–25; –10) ‰ SMOW. Распределение значений $\delta^{18}\text{O}$ является симметричным и бимодальным с максимумами в интервалах (+1; +2) ‰ и (+5; +6) ‰ SMOW. Бимодальность распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ может указывать на различия в условиях протекания процессов грязевулканической деятельности – например, на отличия литологических характеристик вмещающих пород в грязевулканических очагах или температур, при которых происходит формирование грязевулканических вод.

Совокупный анализ общемировых данных о химическом и изотопном ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) составе грязевулканических вод показал, что первичным источником для них выступают седиментационно-погребенные воды морского генезиса. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом обусловлены взаимодействием в системе «вода-порода-газ». На этапе заложения и развития грязевулканических очагов происходит целый ряд процессов, которые существенно изменяют химический состав исходных грязевулканических вод, среди которых можно выделить: поступление в грязевые вулканы CO₂, гидролиз алюмосиликатов, десорбция элементов из обменного комплекса глин, иллитизация смектита, сульфатредукция, осаждение карбонатных минералов. Далее, уже на современном этапе развития грязевулканической деятельности, может происходить разбавление грязевулканических вод метеорными водами, а также их испарительное концентрирование (эвапоритизация). Ключевыми факторами, оказывающими влияние на формирование изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) грязевулканических вод, являются процессы смешения исходных седиментационно-погребенных морских вод с дегидратационными и метеорными водами.

Проведенные детальные исследования грязевых вулканов о. Сахалин показали, что грязевулканические воды в регионе гетерогенны по химическому и изотопному ($\delta^{18}\text{O}$, δD) составу. Гетерогенность проявляется в различиях общей минерализации грязевулканических вод, средний показатель которой для разных грязевулканических проявлений варьирует от 0,1 до 22,5 г/л. Воды грязевых вулканов о. Сахалин относятся также к разным гидрохимическим типам. Южно-Сахалинский, Пугачевский и Восточный грязевые вулканы выносят на земную поверхность воды HCO₃–Cl–Na типа, тогда как в пределах Дагинского грязевулканического проявления разгружаются воды Cl–Na типа, а воды Лесновского грязевулканического проявления относятся к HCO₃–Cl–SO₄–Na–Mg типу. Для вод грязевых вулканов о. Сахалин установлены также различия по содержанию лития и бора – наиболее высокие концентрации указанных микрокомпонентов характерны для Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного грязевых вулканов. По совокупности изотопно-химических данных обнаружено, что воды Южно-Сахалинского, Пугачевского и Восточного вулканов соответствуют типичному гидрогеохимическому облику грязевых вулканов Земли, тогда как для вод Дагинского и Лесновского грязевулканических проявлений такого соответствия не установлено.

Гидрогеохимический мониторинг на Южно-Сахалинском грязевом вулкане показал, что грязевулканические воды отличаются нестабильностью химического состава как во времени, так и в пространстве (в разных грифонах вулкана). Вариации химического состава грязевулканических вод во времени обусловлены разбавлением атмосферными осадками на поверхности вулкана, тогда как пространственные вариации химического состава грязевулканических вод связаны с изменениями активности грифонов вулкана. Различия в активности грифонов вулкана закономерным образом отражаются на показателях химического состава разгружаемых грязевулканических вод. В частности, в водах более активных грифонов установлены более высокие концентрации HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , т.е. эти гидрохимические показатели могут быть использованы как индикаторы грязевулканической активности.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи, опубликованные в изданиях из перечня ВАК и/или входящие в международные базы данных Web of Science и Scopus:

1. Ершов, В.В. Геохимические аспекты миграции подземных флюидов в грязевых вулканах / В.В. Ершов, **О.А. Никитенко**, Ю.А. Перстнева // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 5. – С. 52–58.

2. **Никитенко, О.А.** Глобальные закономерности формирования изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2017. – № 2. – Вып. 34. – С. 49–60.

3. **Никитенко, О.А.** Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности / О.А. Никитенко, В.В. Ершов, Б.В. Левин // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 5. – С. 586–589.

4. Ершов, В.В. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 годов) / В.В. Ершов, **О.А. Никитенко** // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2017. – № 4–1. – С. 110–120.

5. Ershov, V.V. On the problem of geochemical signatures of mud volcanoes and sediment-hosted hydrothermal systems / V.V. Ershov, **О.А. Nikitenko**, Y.A. Perstneva, D.D. Bondarenko, G.V. Ustyugov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – 012020 (7 p.).

6. **Никитенко, О.А.** Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геосистемы переходных зон. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350.

7. **Никитенко, О.А.** Микроэлементы в грязевулканических водах – экологическая оценка / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Астраханский вестник экологического образования. – 2020. – № 1(55). – С. 26–30.

8. **Никитенко, О.А.** Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 10. – С. 887–903.

9. **Никитенко, О.А.** Возможности гидрогеохимической типизации флюидных систем / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 8. – С. 109–125.

10. Sokol, E.V. Ge-Hg-rich Sphalerite and Pb, Sb, As, Hg, and Ag Sulfide Assemblages in Mud Volcanoes of Sakhalin Island, Russia: An In-sight into Possible Origin / E.V. Sokol, S.N. Kokh, A.V. Nekipelova, A. Abershteiner, Y.V. Seryotkin, V.V. Ershov, **O.A. Nikitenko**, A.S. Deviatiiarova // Minerals. – 2021. – V. 11. – № 11. – 1186 (47 p.).

11. **Nikitenko, O.A.** Search for hydrogeochemical indicators of the genetic relation between mud volcanism and oil and gas fields / O.A. Nikitenko, V.V. Ershov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 946. – 012029 (6 p.).

Тезисы докладов и материалы конференций:

12. **Никитенко, О.А.** Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, δD) сопочных вод в разных регионах мира / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Владивосток: Дальнаука. – 2015. – Т. 2. – С. 249–252.

13. Ершов, В.В. Распределение стабильных изотопов кислорода и водорода в водах грязевых вулканов мира / В.В. Ершов, **О.А. Никитенко** // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы II Всероссийской конференции с международным участием. – Владивосток: Дальнаука. – 2015. – С. 386–389.

14. **Никитенко, О.А.** Первые результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (май-сентябрь 2015 г.) / О.А. Никитенко // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: материалы VI Сахалинской молодежной научной школы. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2016. – С. 251–254.

15. **Никитенко, О.А.** Некоторые вопросы кинетики осаждения карбонатных минералов в грязевулканических водах / О.А. Никитенко // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: материалы VI Сахалинской молодежной научной школы. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2016. – С. 255–257.

16. **Никитенко, О.А.** Гидрогеохимические показатели Южно-Сахалинского грязевого вулкана как индикаторы его активности / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика: материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2017. – С. 162–163.

17. **Никитенко, О.А.** Общие закономерности химического состава вод грязевых вулканов мира / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. – 2018. – С. 452–455.

18. **Никитенко, О.А.** Корреляции изотопных и гидрохимических показателей грязевых вулканов: факты и гипотезы / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. – 2018. – С. 300–303.

19. **Никитенко, О.А.** Сравнительная характеристика химического состава вод грязевых вулканов мира / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2019. – С. 122–124.

20. **Никитенко, О.А.** Карбонатная система грязевулканических вод на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана / О.А. Никитенко // Строение литосферы и геодинамика:

материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск: ИЗК СО РАН. – 2019. – С. 119–121.

21. **Никитенко, О.А.** Геохимические особенности грязевулканических вод в разных тектонических обстановках / О.А. Никитенко // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов III Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2020. – С. 118.

22. Ершов, В.В. К вопросу о геохимических особенностях грязевых вулканов и осадочно-гидротермальных систем / В.В. Ершов, **О.А. Никитенко**, Ю.А. Перстнева, Д.Д. Бондаренко, Г.В. Устюгов // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов III Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2019. – С. 114.

23. **Никитенко, О.А.** Гидрогеохимическая характеристика грязевых вулканов острова Сахалин / О.А. Никитенко // Проблемы освоения недр: труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. – Томск: НИ ТПУ. – 2020. – С. 378–380.

24. **Никитенко, О.А.** Применение гидрогеохимических геотермометров для оценки глубин залегания грязевулканических очагов / О.А. Никитенко // Проблемы освоения недр: труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. – Томск: НИ ТПУ. – 2020. – С. 380–382.

25. **Никитенко, О.А.** Гидрогеохимические особенности разных типов флюидных систем / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: ГИН СО РАН. – 2020. – С. 80–83.

26. **Никитенко, О.А.** Закономерности распределения микрокомпонентов в грязевулканических водах / О.А. Никитенко // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: ГИН СО РАН. – 2020. – С. 84–87.

27. **Никитенко, О.А.** Поиск гидрогеохимических признаков генетической связи грязевого вулканизма с нефтегазовыми месторождениями / О.А. Никитенко, В.В. Ершов // Геодинамические процессы и природные катастрофы: тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции с международным участием. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН. – 2021. – С. 133.

28. **Никитенко, О.А.** Геотермические условия и глубины образования очагов грязевых вулканов / О.А. Никитенко // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: XI Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции с международным участием. – Хабаровск: ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН. – 2021. – С. 163–165.