

## ГЛОБАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД<sup>1</sup>

© 2021 г. О. А. Никитенко<sup>а</sup>, \*, В. В. Ершов<sup>а</sup>, \*\*

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

\*e-mail: [nikitenko.olga@list.ru](mailto:nikitenko.olga@list.ru)

\*\*e-mail: [valery\\_ershov@mail.ru](mailto:valery_ershov@mail.ru)

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Впервые выполнено обобщение и анализ данных о химическом составе вод 175 наземных грязевых вулканов мира. Получены эмпирические функции плотности вероятности для основных анионов и катионов и сделаны оценки их средних концентраций (кларков). Определены корреляционные связи между геохимическими показателями исследованных проб (Na и Cl, Na/Cl и HCO<sub>3</sub>, Cl/Vг и Cl, Cl/V и HCO<sub>3</sub>, и др.), на основе которых рассматриваются условия формирования грязевулканических вод. Изученные воды, в основном, являются слабощелочными с минерализацией в диапазоне от 5 до 25 г/л. В большинстве случаев они принадлежат к Cl–Na типу (около 58%), реже встречаются воды Cl–HCO<sub>3</sub>–Na и HCO<sub>3</sub>–Cl–Na типов – около 23 и 12% соответственно. При формировании грязевулканических очагов в них локализуются главным образом седиментационно-погребенные морские воды. Процессы дальнейшей эволюции грязевулканических вод во многом связаны с взаимодействием в системе “вода–порода–газ” (канал грязевого вулкана). Среди таких взаимодействий можно отметить поступление CO<sub>2</sub> в грязевые вулканы, гидролиз алюмосиликатов, сорбцию-десорбцию из обменного комплекса глин, иллитизацию смектита, сульфатредукцию, осаждение карбонатных минералов. Показано, что большую роль играют также процессы разбавления (метеорными и дегидратационными водами) и испарительного концентрирования. Наложение всех этих процессов, интенсивность протекания которых отличается в разных грязевых вулканах, обуславливает наблюдаемое многообразие химического состава грязевулканических вод.

**Ключевые слова:** грязевые вулканы, подземные воды, химический состав, катионы, анионы, географическое распределение, взаимодействие вода–порода–газ

**DOI:** 10.31857/S0016752521090041

### ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм – это глобальное геологическое явление, которое обеспечивает фокусированные восходящие потоки подземных флюидов в разломных зонах осадочных бассейнов. По современным оценкам на Земле насчитывается более 2500 грязевых вулканов, расположенных как на суше, так и на дне морей и океанов (Алиев и др., 2015). Подавляющее большинство вулканов сконцентрировано в пределах двух планетарных орогенических поясов – Альпийско-Гималайского и Тихоокеанского. Многие вопросы, касающиеся процессов грязевого вулканизма, относятся к важным и актуальным направлениям современных исследований в области наук о Земле (Алиев и др., 2015; Mazzini, Etiope, 2017). В част-

ности, грязевые вулканы, представляя собой природный аналог буровой скважины, дают ценную геолого-геохимическую информацию о земных недрах. Они считаются индикатором региональных геодинамических процессов (в частности, подготовки и реализации землетрясений), рассматриваются как один из критериев оценки нефтегазового потенциала региона. Грязевой вулканизм является также опасным природным явлением, которое необходимо учитывать при строительстве и эксплуатации инженерных сооружений.

Основной проблематикой с точки зрения фундаментальной науки является механизм деятельности грязевых вулканов, включая вопросы образования грязевулканических очагов, источников грязевулканических флюидов, а также последующей эволюции этих флюидов в процессе их миграции на земную поверхность. Для ответа на многие из этих вопросов необходимо изучение характеристик и генезиса вод грязевых вулканов.

<sup>1</sup> К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизованных пользователей по doi 10.31857/S0016752521090041.

С одной стороны, эти воды в основном сингенетичны питающим грязевулканическим резервуарам, что позволяет делать суждения в пользу различных гипотез образования грязевых вулканов. С другой стороны, грязевулканические воды активно участвуют в физико-химических процессах, протекающих в грязевых вулканах, и хорошо показывают динамику этих процессов. В настоящее время опубликовано довольно много работ, посвященных вопросам геохимии вод грязевых вулканов из разных регионов мира. Однако анализ глобальных закономерностей химического состава этих вод не проводился. Мы полагаем, что систематизация общемировых данных позволит лучше понять общие (универсальные) черты проявлений грязевого вулканизма, а также установить его региональные (специфические) особенности. Ранее подобное обобщение было выполнено нами для данных об изотопном составе водорода и кислорода вод наземных грязевых вулканов Земли (Никитенко, Ершов, 2017). Далее мы будем использовать здесь некоторые полученные результаты из этой работы.

Грязевые вулканы могут быть плохо выражены в рельефе (вулканы, которые длительное время находятся в состоянии покоя) или вовсе недоступны для визуального распознавания (подводные вулканы). Кроме того, может так оказаться, что на интересующем нас участке на самом деле наблюдаются проявления разгрузки флюидов иного генезиса — например, термоминеральные источники. Между тем для минимизации природных рисков, обусловленных грязевым вулканизмом, необходимо своевременно распознавать потенциально опасные участки с грязевулканическими проявлениями, поскольку именно там вероятны сильные извержения. Достаточно надежное обнаружение грязевых вулканов возможно по комплексу геофизических работ, но это довольно дорогостоящее и трудоемкие исследования (особенно в морских условиях). Отсюда следует необходимость поиска более простых и дешевых способов. Мы полагаем, что идентификация грязевых вулканов возможна по изотопному и химическому составу разгружаемых подземных флюидов. Для этого необходимо знать характерные (реперные) значения соответствующих геохимических показателей, которые можно получить только на представительной выборке данных. Это обуславливает один из прикладных аспектов наших гидрогеохимических исследований грязевых вулканов.

С учетом вышесказанного целью данной работы является обобщение и анализ гидрохимических данных для грязевых вулканов из разных регионов Земли, чтобы выяснить характер распределения основных компонентов ионно-солевого состава в грязевулканических водах, определить корреляционные связи между этими компонен-

тами, а также оценить их средние концентрации (кларки), что позволит выявить наиболее типичный химический состав грязевулканических вод.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе использованы литературные данные о химическом составе вод 175 наземных грязевых вулканов, из которых в общей сложности отобрано около 400 проб (Косыгин, 1935; Чернышевская, 1958; Шилов и др., 1961; Куришко и др., 1968; Сирьк, 1968; Ильев и др., 1970; Лагунова, Гемп, 1978; Мельников, Ильев, 1989; Лаврушин и др., 1996; Лаврушин и др., 2003; Лаврушин и др., 2005; Буякайте и др., 2014; Лаврушин и др., 2015; Челноков и др., 2015; Ершов, Левин, 2016; Ершов, 2017; Ершов, Никитенко, 2017; Motyka et al., 1989; Dia et al., 1999; Minissale et al., 2000; Capozzi, Picotti, 2002; Martinelli, Judd, 2004; You et al., 2004; Hamada et al., 2009; Liu et al., 2009; Mazzini et al., 2009; Chao et al., 2011; Madonia et al., 2011; Nakada et al., 2011; Chao et al., 2013; Pennisi et al., 2013; Ray et al., 2013; Oppo et al., 2014). Опробованные вулканы расположены в разных странах мира — Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о. Сахалин), США (Аляска), Тайване, Туркменистане, Тринидаде и Тобаго.

Распространение грязевых вулканов на континентах, а также в морях и океанах, контролируется расположением альпийских горных сооружений (Холодов, 2012). При этом грязевой вулканизм проявляется, главным образом, в предгорных и межгорных впадинах, где в прошлые геологические эпохи происходило наиболее интенсивное накопление мощных толщ терригенно-глинистых кайнозойских отложений. Мощность осадочного чехла в крупных грязевулканических провинциях составляет 10–20 км (Холодов, 2012). В этом отношении одним из наиболее ярких примеров является Южно-Каспийский осадочный бассейн, где в плиоцен-четвертичное время наблюдалось лавинное (до 3 км/млн лет) осадконакопление и сформировался мощный (до 25 км) осадочный кайнозойский комплекс (Фейзулаев, 2013). Как следствие, наиболее интенсивное проявление грязевой вулканизм получил в восточной части Азербайджана и прилегающей акватории Каспийского моря. Ареал размещения грязевых вулканов занимает площадь 60 тыс. км<sup>2</sup> (Алиев и др., 2015). По количеству грязевых вулканов, их разнообразию и интенсивности извержений этот регион не имеет аналогов в мире. Обычно области распространения грязевых вулканов совпадают с наиболее крупными нефтегазоносными бассейнами и соответствующими им элизионными системами. Предполагается, что богатые органическим веществом осадочные отложения непрерывно генерируют углеводородные газы, скапливающиеся под

глинистыми покрывками. Это является одной из причин возникновения аномально высоких пластовых давлений, которыми характеризуются грязевулканические очаги. Развитие дизъюнктивных нарушений, к которым приурочены грязевые вулканы, создает благоприятные условия для миграции подземных флюидов на поверхность. Заметим, что другими возможными причинами формирования аномально высоких пластовых давлений могут быть элизионные катагенетические преобразования в осадочных толщах, а также тектонические напряжения, способствующие интенсивному отжатию газоводных флюидов из осадочного чехла (Алиев и др., 2015; Mazzini, Etiore, 2017).

О глубине корней грязевых вулканов обычно судят по стратиграфической привязке твердых выбросов. Считается, что возраст самых древних обломков соответствует наибольшей глубине проникновения корней вулканов в осадочный чехол. В образовании грязевулканической брекчии преобладающую роль играют отложения кайнозойского комплекса и только в редких случаях в твердых выбросах вулканов встречаются более древние мезозойские (юрские и меловые) отложения (Якубов, Алиев, 1978; Якубов и др., 1980). При этом в работе (Холодов, 2012) выражаются большие сомнения в отношении мелового возраста наиболее глубоко проникающих корней вулканов. Высказано мнение о том, что обломки меловых пород могут захватываться уже гораздо позднее – в процессе извержений грязевых вулканов при наличии нарушений стратиграфической последовательности залегания слоев.

В первом приближении можно считать, что районы распространения грязевых вулканов характеризуются двумя типами современных геодинамических обстановок, которые соответствуют двум типам границ литосферных плит – зонам субдукции и внутриконтинентальной коллизии (Dimitrov, 2002). В пределах Тихоокеанского пояса выделяются активные континентальные окраины, являющиеся зонами субдукции, тогда как Альпийско-Гималайский пояс является наиболее ярким примером проявления континентальной коллизии. В пределах Тихоокеанского пояса располагаются грязевые вулканы Аляски, о. Сахалин и Тайваня, в зоне Альпийско-Гималайского пояса – Италии, Туркменистана, Азербайджана, Грузии, Керченского и Таманского п-овов. При этом большинство грязевых вулканов расположено в Альпийско-Гималайском поясе (Dimitrov, 2002). Здесь встречаются самые крупные и активные вулканы, примером чему является Азербайджан – классический регион развития грязевого вулканизма. Отметим, что не все грязевулканические провинции укладываются в предложенную в работе (Dimitrov, 2002) схему. В частности, согласно работе (Dimitrov, 2002), грязевые вулканы

Южного Тринидада приурочены к тектонически сложной и неоднозначной границе между Карибской и Южно-Американской литосферными плитами, а грязевые вулканы Китая – за пределами активных тектонических поясов.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для характеристики химического состава грязевулканических вод мы использовали формулу Курлова, представляющую собой псевдодробь, в числителе которой в убывающем порядке указывается процент-эквивалентное содержание анионов, а в знаменателе – катионов. Наименование химического типа грязевулканических вод давали в соответствии с классификацией С.А. Шукарева, в которой название химического типа складывается отдельно из преобладающих анионов и катионов, содержания которых превышают 25%-экв, расположенных в порядке их убывания (Шукарев, 1934).

Составленная нами база гидрохимических данных о грязевых вулканах содержит, в том числе, результаты химико-аналитических определений, которые были опубликованы очень давно (начиная с 1935 г.). Поэтому перечень определяемых компонентов для некоторых проб зачастую ограничен только главными анионами и катионами, т.е. без определения микрокомпонентов. Для отдельных проб отсутствуют определения даже некоторых макрокомпонентов (чаще всего  $\text{HCO}_3^-$ ). В таких случаях отсутствующий компонент ионно-солевого состава определялся расчетным путем исходя из принципа электронейтральности. Согласно этому принципу в водном растворе, содержащем анионы и катионы, сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов. Всего насчитывается 133 пробы, для которых содержание какого-либо компонента определялось расчетным путем. Пробы грязевулканических вод, для которых отсутствовали два компонента и более, не включались в формулу Курлова, т.е. не участвовали в определении гидрохимического типа. Также для некоторых проб грязевулканических вод в литературе приводится только суммарная концентрация натрия и калия, которая в этом случае приближенно считалась равной концентрации натрия. Заметим, что доля таких проб от общего массива данных ничтожно мала – всего насчитывается 14 таких проб.

Вероятно, для некоторых проб при химическом анализе существуют достаточно большие погрешности в количественном определении, поскольку при наличии в результатах анализа всех главных анионов и катионов не всегда хорошо соблюдается принцип электронейтральности. При хорошо выполненном анализе расхождение между суммой эквивалентов анионов и катионов

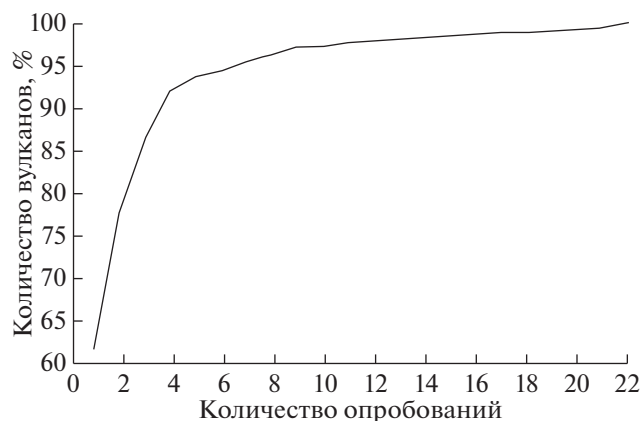


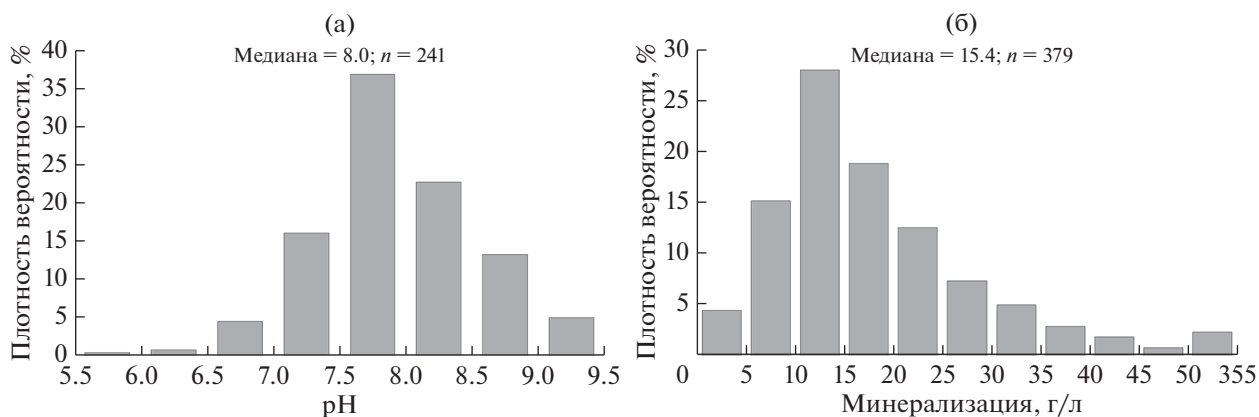
Рис. 1. Кумулятивная кривая распределения исследуемых грязевых вулканов по количеству опробований.

находится в пределах 1%, однако вполне допустим анализ при расхождении до 2–3%, при расхождении свыше 5% анализ следует считать недостаточно точным (Алекин, 1953). Средний показатель расхождения в электронейтральности для всей выборки данных равен 3.6%. При этом для отдельных проб расхождение в электронейтральности составляет более 5%. В общей сложности насчитывается 57 таких проб. Наибольшее зафиксированное нами расхождение в электронейтральности составило более 20%. В нашей базе данных всего три таких пробы — из вулканов Chunglun (21.5%) и Liyushan (23.6%) на Тайване (You et al., 2004), также из вулкана Дуздаг (22.2%) в Азербайджане (Лаврушин и др., 2015). Опираясь на цифры установленной погрешности, необходимо учитывать, что воды грязевых вулканов характеризуются довольно разнообразным химическим составом. Они могут содержать компоненты, присутствующие в водном растворе в ионной форме, но их концентрации в природных водах обычно малы (соединения бора, комплексные органические соединения и др.). Поэтому эти компоненты могут и не определять при химическом анализе. Однако они при этом могут вносить свой вклад в несоответствие сумм эквивалентов анионов и катионов. По этой причине, а также учитывая их немногочисленность, было принято решение не исключать “сомнительные” пробы из дальнейшего анализа данных, т.е. в расчет принимались все опубликованные результаты.

Последующая обработка составленной нами базы данных о химическом составе грязевулканических вод проводилась с помощью методов математической статистики. При этом предпочтение отдавалось методам непараметрической статистики, которые менее чувствительны к выбросам — результатам измерения, выделяющимся по каким-либо причинам из общей выборки. В частности, для изучения взаимосвязей между различными компонентами химического состава грязевулканиче-

ских вод использовался коэффициент ранговой корреляции Спирмена (Холлендер, Вулф, 1983). По сравнению с коэффициентом корреляции Пирсона он, помимо устойчивости к выбросам, позволяет анализировать нелинейные связи между переменными. Поскольку в общей выборке данных могут встречаться экстремально большие или малые значения (выбросы), то для оценки средних концентраций основных компонентов ионно-солевого состава (кларков) грязевулканических вод использовались медианные значения соответствующих гидрохимических показателей, которые также устойчивы к выбросам.

Обсуждая методику исследований, следует подробно обговорить следующие нюансы. Грязевые вулканы имеют разную степень опробования — на каких-то из них может быть отобрана всего одна проба, а на других может быть отобрано гораздо большее количество проб (из разных грифонов и/или в разные годы). Теоретически возможно, что грязевые вулканы с большим числом опробований могут исказить изучаемые гидрогеохимические закономерности. В частности, зависимость между какими-либо гидрохимическими показателями, которая на самом деле присуща только для вулкана с большим числом опробований, может быть ошибочно приписана всей анализируемой выборке вулканов. Другими словами, локальная закономерность ошибочно будет считаться глобальной закономерностью. Подобные ошибки возможны, когда в исследуемой выборке есть вулканы, число опробований которых составляет значительную долю от общего объема грязевулканических проб. Мы полагаем, что указанные ошибки могут возникать, когда эта доля составляет не менее 10–15% всех проб. В нашем случае, когда объем базы данных составляет около 400 проб, ошибки были бы возможны при наличии 40–60 проб из одного и того же вулкана. В нашей базе данных вулканы с таким большим числом опробований отсутствуют. Подавляющее большинство грязевых вулканов опробовано от одного до четырех раз (рис. 1). Максимальное число опробований встречается у вулканов Дашгиль (21 проба) в Азербайджане, Wushanting (22 пробы) и Chunglun (17 проб) на Тайване. При этом химический состав разных водных проб с одного и того же вулкана достаточно сильно отличается, т.е. на отдельно взятом вулкане имеется такая же естественная вариабельность, которая присуща для всей совокупности проб из разных вулканов. Кроме того, нами проведены специальные тесты, когда по каждому грязевому вулкану рассчитывалась одна средняя проба и анализ данных осуществлялся в формате “один вулкан — одна проба”. Эти тесты показали, что при таком подходе все полученные нами статистические выводы и связи не претерпевают существенных изменений. Однако при этом уменьшается общий



**Рис. 2.** Эмпирическая плотность вероятности значений pH и общей минерализации для вод наземных грязевых вулканов Земли ( $n$  – количество проб). Медиана характеризует среднее значение (кларк) соответствующего показателя грязевулканических вод.

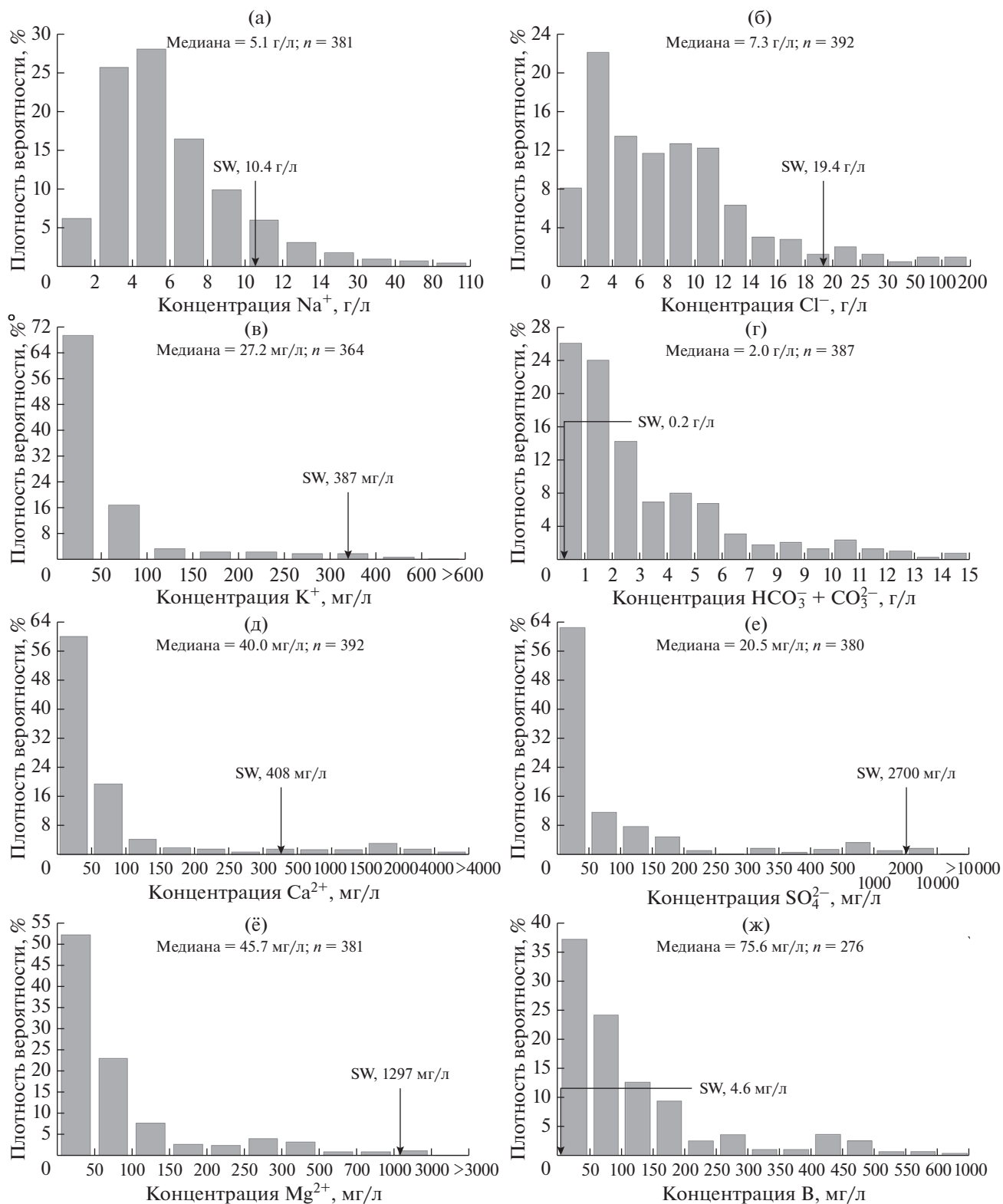
объем проб, что плохо сказывается на устойчивости (робастности) результатов статистической обработки данных. Полный массив данных является, по нашему мнению, гораздо более информативным и читатель всегда имеет возможность самостоятельно сделать выводы по исходным данным. Поэтому мы не видим здесь оснований для фильтрации (исключения) каких-либо проб или вулканов из дальнейшего анализа составленной нами базы данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для основных гидрохимических показателей построены эмпирические распределения плотности вероятности (рис. 2, 3). Видно, что воды грязевых вулканов мира являются в основном нейтральными, слабощелочными или щелочными (рис. 2а). Небольшая доля грязевулканических вод (менее 2% всех проб) отличается слабощелочной реакцией среды. Минерализация вод варьирует в довольно широких пределах – встречаются как пресные, так и соленые воды, а также рассолы (рис. 2б). 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 проб. Воды с такой низкой минерализацией встречаются в грязевых вулканах Тамани и Тайваня. Такая низкая минерализация грязевулканических вод может быть обусловлена, например, поступлением в грязевую вулкан большого количества инфильтрационных, дегидратационных или конденсационных вод. Согласно классификации (Шварцев, 1996) около 2% грязевулканических вод представляют собой градацию от слабых до сверхкрепких рассолов с содержанием растворенных солей от 50 до 354 г/л. Такие высокоминерализованные воды характерны для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана.

В грязевых вулканах Азербайджана встречаются слабые и крепкие рассолы (Косыгин, 1935; Лагунова, 1978), тогда как в вулканах Туркменистана – слабые, крепкие и сверхкрепкие рассолы (Лаврушин и др. 2015; Mazzini et al., 2009). Столь высокая соленость грязевулканических вод может быть обусловлена процессами выщелачивания соленосных отложений или эвапоритизации (испарительного концентрирования).

В анионном составе вод грязевых вулканов преобладают  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрация  $\text{Cl}^-$  изменяется в диапазоне от 0.04 до 175 г/л. При этом около 72% грязевулканических вод характеризуются содержанием  $\text{Cl}^-$  от 2 до 12 г/л (рис. 3б). Содержание  $\text{HCO}_3^-$  более 2 г/л отмечается для 50% всех проб, максимальная концентрация  $\text{HCO}_3^-$  составляет 15 г/л (рис. 3г). Концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в пробах варьирует в широком диапазоне значений, однако для большинства грязевых вулканов (87% проб) содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  составляет менее 200 мг/л (рис. 3е). Основным катионом в грязевулканических водах является  $\text{Na}^+$ . Его концентрация изменяется от 0.01 до 109 г/л, при этом 80% всех проб лежат в диапазоне от 2 до 10 г/л (рис. 3а). Остальные катионы представлены в значительно меньших концентрациях. Содержание  $\text{Mg}^{2+}$  составляет менее 150 мг/л для 83% проб, содержание  $\text{K}^+$  – менее 100 мг/л для 87% проб, содержание  $\text{Ca}^{2+}$  – менее 100 мг/л для 80% всех проб (рис. 3в, 3д, 3ё). Грязевулканические воды характеризуются высокими концентрациями В, которые сопоставимы здесь с концентрацией основных анионов и катионов (рис. 3ж). Для 84% проб содержание бора находится в пределах 200 мг/л, однако его максимальная концентрация может



**Рис. 3.** Эмпирическая плотность вероятности концентраций основных компонентов в водах наземных грязевых вулканов Земли ( $n$  – количество проб). Для сравнения показаны концентрации соответствующих компонентов в морской воде (SW). Медиана характеризует среднюю концентрацию (кларк) соответствующего показателя грязево-вулканических вод.

**Таблица 1.** Матрица коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для гидрохимических показателей

Компонент	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	B	pH
Cl <sup>-</sup>	1	-0.31	<b>0.88</b>	0.39	0.49	<b>0.53</b>	-0.11	-0.38
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		1	<i>0.07</i>	0.23	-0.33	<i>0.03</i>	<b>0.60</b>	<i>0.13</i>
Na <sup>+</sup>			1	<b>0.54</b>	0.35	<b>0.62</b>	<i>0.16</i>	-0.32
K <sup>+</sup>				1	0.28	0.32	0.21	-0.20
Ca <sup>2+</sup>					1	<b>0.55</b>	-0.27	-0.45
Mg <sup>2+</sup>						1	0.19	-0.30
B							1	0.31
pH								1

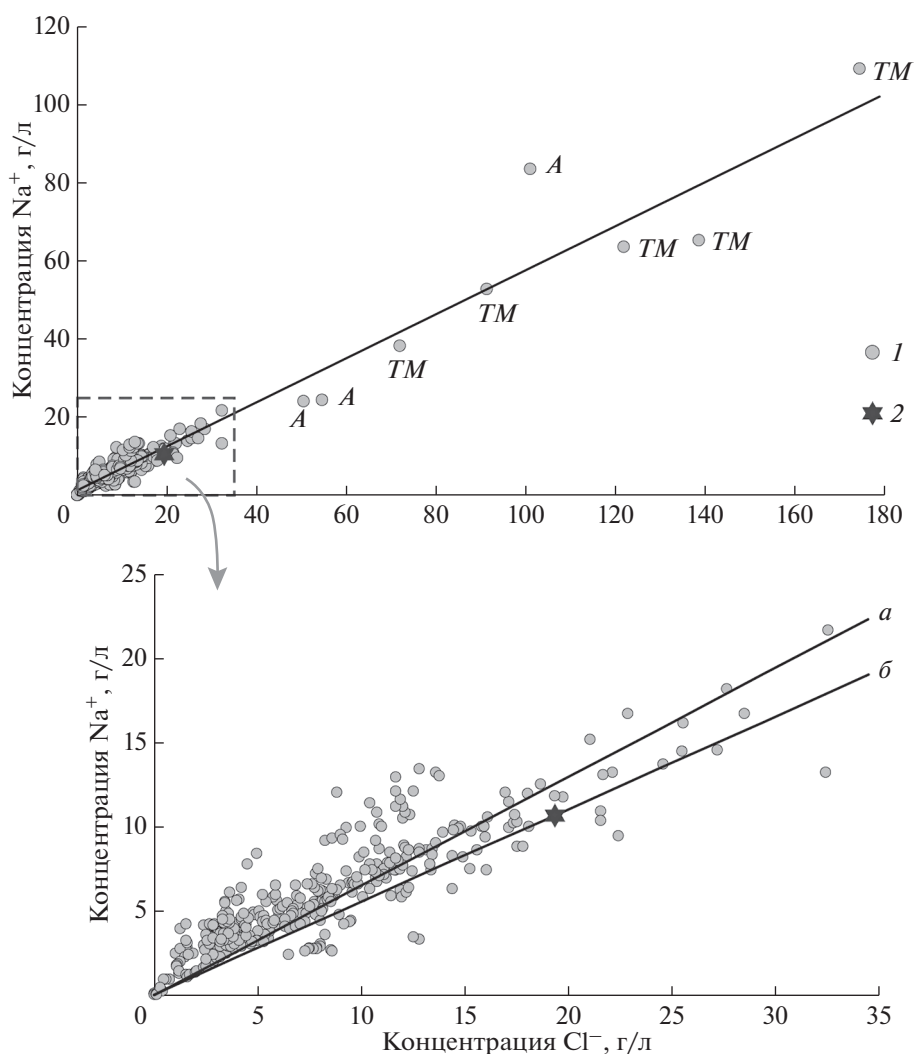
Примечания. Статистически незначимые элементы матрицы выделены курсивом (для уровня значимости 0.01), средние и высокие значения коэффициентов корреляции – жирным шрифтом.

достигать значения 915 мг/л. Используя собранные материалы, сделаны оценки средних концентраций основных компонентов ионно-солевого состава (кларков) грязевулканических вод, в качестве которых были приняты медианные значения по соответствующим выборкам гидрохимических показателей (рис. 3). Полученные средние концентрации компонентов необходимы для обособления (выделения) грязевулканических вод из всего многообразия природных вод. Соответственно, средние концентрации компонентов химического состава грязевулканических вод можно использовать для разработки методов идентификации участков суши или морского дна, где происходит разгрузка грязевулканических флюидов.

По изотопным характеристикам ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) есть основания полагать, что основным источником водной фазы грязевулканического вещества являются седиментационно-погребенные воды морского генезиса, которые в дальнейшем смешиваются с дегидратационными и метеорными водами (Никитенко, Ершов, 2017). Химический состав грязевулканических вод сильно отличается от исходных морских вод, причем не только по минерализации, но и по соотношению основных анионов и катионов. Видно, что эти воды истощены  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , но обогащены  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и B. Мы можем предположить широкий спектр различных процессов, обуславливающих формирование химического состава грязевулканических вод: разбавление пресными водами (метеорными, дегидратационными и др.), эвапоритизация (испарительное концентрирование), адсорбция-десорбция водовмещающими породами, растворение водовмещающих пород (конгруэнтное и инконгруэнтное, т.е. гидролиз), осаждение вторичных минералов из водного раствора, растворение подземных газов, жизнедеятельность микроорганизмов и др. Эти процессы

накладываются друг на друга, но относительный вклад каждого из них может быть неодинаков. В грязевулканических водах концентрации основных анионов и катионов изменяются в широком диапазоне – на два-три порядка. Логично предположить, что одними из основных процессов, контролирующих содержание всех компонентов ионно-солевого состава исследуемых вод, является разбавление и эвапоритизация. Поэтому концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  имеют статистически значимые положительные корреляции с концентрацией  $\text{Cl}^-$ , который выступает как консервативный анион (табл. 1). Аналогичными причинами мы объясняем тот факт, что  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  положительно коррелируют с  $\text{Na}^+$ . Процессы разбавления-эвапоритизации маскируют связи, которые обусловлены другими процессами – с меньшим вкладом в формирование химического состава грязевулканических вод. Наглядным примером этому является ситуация с такими компонентами, как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Видно, что между концентрациями  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  существует сильная положительная корреляция (рис. 4). При этом большинство фигуративных точек на диаграмме  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  лежат выше и линии разбавления морской воды, и линии растворения галита, т.е. наблюдается избыток  $\text{Na}^+$ . Корреляционная связь между концентрациями  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  является статистически незначимой (табл. 1). Однако отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  положительно коррелирует с концентрацией  $\text{HCO}_3^-$ , коэффициент ранговой корреляции Спирмена здесь равен 0.82 (рис. 5). Из сказанного следует, что для уменьшения влияния основных факторов (разбавления-эвапоритизации) при анализе корреляционных связей в ряде случаев целесообразно применять нормировку на концентрацию  $\text{Cl}^-$ .

Процессы разбавления-эвапоритизации могут контролировать также концентрацию B в грязе-



**Рис. 4.** Соотношение концентраций  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в водах наземных грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. На верхнем рисунке сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек, на нижнем рисунке показаны линия растворения галита (а) и линия разбавления морской водой (б). Буквами А, ТМ отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Туркменистана соответственно.

вулканических водах, т.е. можно ожидать положительную корреляцию между  $\text{Cl}^-$  и В. В работе (Köster et al., 2019) проанализировано содержание  $\text{Cl}^-$  и В в природных водах из разных гидрогеологических обстановок и показано, что эти компоненты положительно коррелируют в широком диапазоне концентраций – от 1 до 100000 мг/л для  $\text{Cl}^-$  и от 0.01 до 1000 мг/л для В. Однако в нашем случае корреляция между  $\text{Cl}^-$  и В отсутствует (табл. 1). Следовательно, основная часть вариаций концентрации В в грязевулканических водах не связана с процессами разбавления-эвапоритизации. Поступление бора в грязевулканические воды принято объяснять его десорбцией из глинистых минералов при катагенетическом процессе превращения смектита в иллит (Лаврушин и др., 2015; Kopf, Deyhle, 2002; Hensen et al., 2004; Sokol

et al., 2019). Иллитизация смектита сопровождается выделением большого количества изотопно тяжелой и маломинерализованной дегидратационной воды. Это объясняет положительную корреляцию между содержаниями бора и кислорода-18 в грязевулканических водах по общемировым данным (Никитенко, Ершов, 2017). Тогда можно было бы ожидать отрицательную корреляцию между  $\text{Cl}^-$  и В. Здесь следует отметить, что в лабораторных экспериментах десорбция бора из глины происходит с увеличением температуры и практически полностью завершается при достижении  $100^\circ\text{C}$  (You et al., 1995). При дальнейшем повышении температуры (около  $200^\circ\text{C}$ ) происходит только мобилизация бора, связанного с кристаллической решеткой. Процесс иллитизации смектита в реальных геологических условиях начинается в диапазоне



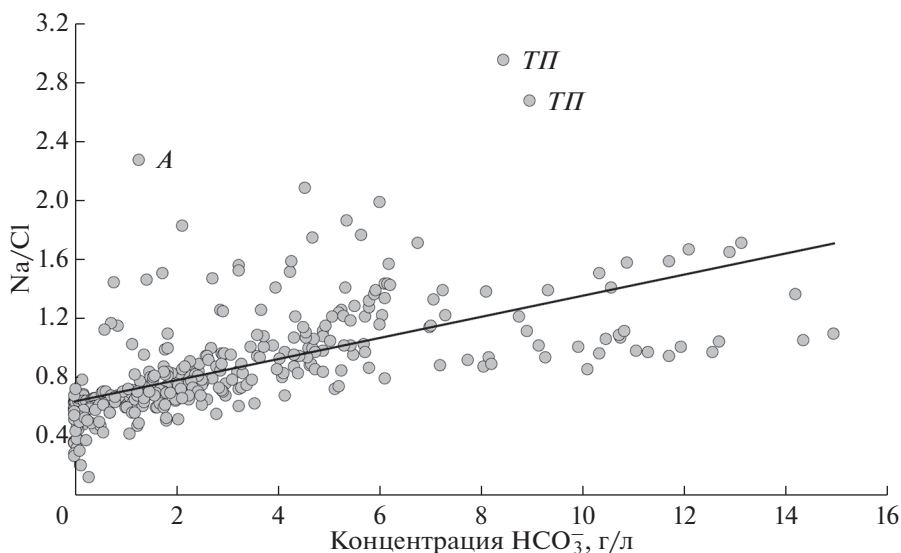


Рис. 5. Соотношение концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и отношения  $\text{Na/Cl}$  в водах грязевых вулканов Земли. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *A*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана и Таманского п-ова соответственно.

температур  $60\text{--}90^\circ\text{C}$  и завершается в диапазоне температур  $90\text{--}140^\circ\text{C}$  (Freed, Peacor, 1989). Такой большой разброс пороговых температур объясняется тем, что ход реакции иллитизации смектита контролируется в основном кинетическими факторами (Pytte, Reynolds, 1989). Существует обратная корреляция между температурой и временем реакции: при температуре  $250^\circ\text{C}$  превращение смектита в иллит занимает около 10 лет, при температуре  $70^\circ\text{C}$  — около 300 млн лет. Мы видим, что температурные диапазоны десорбции бора и иллитизации смектита во многом пересекаются, но не совпадают полностью. Из результатов лабораторных экспериментов по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях хорошо видно, что возможны ситуации, когда концентрация  $\text{Cl}^-$  в поровой воде еще остается высокой (т.е. дегидратация еще не началась), а концентрация  $\text{B}$  уже значительно увеличилась (Hüpers, Kopf, 2012). Все сказанное объясняет наблюдаемое отсутствие корреляции между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{B}$ .

Интересно отметить слабую положительную корреляцию между  $\text{pH}$  и концентрацией  $\text{B}$  в грязевулканических водах (табл. 1). Известно, что в реакциях адсорбции-десорбции бора часто наблюдается гистерезис (Goldberg, 1997). При низких  $\text{pH}$  адсорбция бора не является полностью обратимой, т.е. при десорбции бор в глинах удерживается в большем количестве, чем при адсорбции (Chen, 2009). С повышением  $\text{pH}$  гистерезис уменьшается и адсорбированный бор становится все более доступным для десорбции. Этим можно объяснить, хотя бы отчасти, наблюдаемую корреляцию между  $\text{pH}$  и  $\text{B}$ .

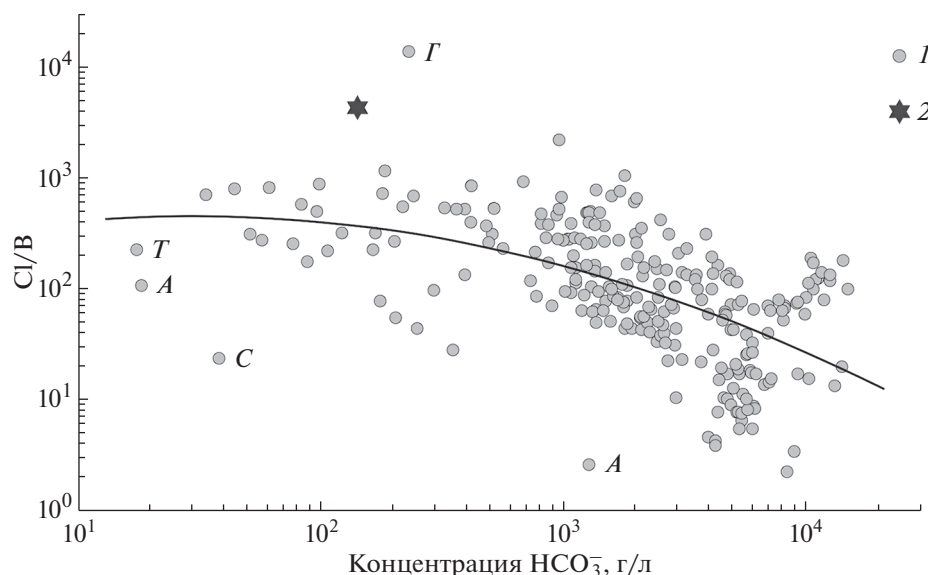
Для морской воды отношение  $\text{Na/Cl}$  равно 0.53 (Войткевич и др., 1990). При низких концентрациях  $\text{HCO}_3^-$  отношение  $\text{Na/Cl}$  в грязевулканических водах очень близко к этому значению (рис. 5). Это согласуется с нашим предположением о том, что исходной водной фазой в грязевулканических очагах являются воды морского генезиса. Заметим, что инфильтрогенные рассолы тоже могут иметь значения  $\text{Na/Cl}$ , которые мало отличаются от морской воды. Однако рассолы, образующиеся за счет растворения галогенных отложений (в частности галита) характеризуются значениями  $\text{Cl/Bg}$ , которые будут гораздо выше, чем в морской воде. Тогда как значения  $\text{Cl/Bg}$  в большинстве грязевулканических проб близки к аналогичному показателю в морской воде (как правило, немного ниже). Более подробный анализ соотношения  $\text{Cl/Bg}$  в грязевулканических водах будет выполнен нами позже. По нашему мнению, положительная корреляционная связь между  $\text{Na/Cl}$  и  $\text{HCO}_3^-$  указывает на то, что поступление в грязевые вулканы водорастворимых форм неорганического углерода (в первую очередь  $\text{CO}_2$ ) является одним из ведущих факторов метаморфизации исходных седиментационно-погребенных морских вод. В работе (Hensen et al., 2007) высокое отношение  $\text{Na/Cl}$  в опресненной (по отношению к морской) воде из грязевых вулканов Кадисского залива пытаются объяснить по следующей схеме: при иллитизации смектита выделяется большое количество пресной дегидратационной воды, что сопровождается сбросом из смектита в эту воду некоторого количества натрия, а затем эта вода растворяет небольшое количество галита. Однако

эта схема кажется нам несколько искусственной и неоправданно усложненной, к тому же она не объясняет корреляции между  $\text{Na/Cl}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , т.к. предполагает независимое поступление дополнительных количеств  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  в грязевулканические воды. Лабораторные эксперименты по дегидратации смектита при разных температурах и давлениях показывают, что непосредственно сама дегидратация смектита практически не изменяет отношения  $\text{Na/Cl}$ , которое в экспериментах остается примерно таким же, как у морской воды (Hüpers, Kopf, 2012).

Поступление водорастворимых форм неорганического углерода в грязевые вулканы возможно из нескольких источников. Это может происходить при биодегградации нефти, в результате чего образуется довольно большое количество изотопно тяжелого  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} > +2\text{‰ PDB}$ ); процесс протекает в диапазоне температур 20–70°C (Milkov, 2011). Известно, что грязевые вулканы часто пространственно сопряжены с нефтегазовыми месторождениями, а выбросы некоторых грязевых вулканов содержат нефть. В работе (Etiope et al., 2009) отмечается, что около 50% грязевых вулканов выделяют углекислый газ с  $\delta^{13}\text{C} > +5\text{‰ PDB}$ . Хотя концентрация  $\text{CO}_2$  в газовых выбросах таких грязевых вулканах редко превышает 10 об. %. В большинстве случаев в грязевулканических газах преобладает слабо растворимый в воде  $\text{CH}_4$  — его содержание может достигать до 99 об. %. В связи с этим можно ожидать, что концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в грязевулканических водах будет увеличиваться в результате анаэробного окисления метана (АОМ) — микробиального процесса, протекающего в бескислородных условиях (Knittel, Voetius, 2009). Данный процесс повсеместно привлекается для объяснения образования карбонатных построек в местах просачивания метана в морских осадках, включая морские грязевые вулканы. АОМ сопровождается сульфатредукцией, что хорошо объясняет очень низкие концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в грязевулканических водах. Однако необходимо учитывать, что высокая скорость АОМ обеспечивается наличием большого количества  $\text{SO}_4^{2-}$ . На морском дне  $\text{SO}_4^{2-}$  непрерывно поступает из морской воды, которая служит практически неисчерпаемым источником этого аниона. Тогда как в грязевых вулканах, расположенных на суше, имеется ограниченный запас  $\text{SO}_4^{2-}$  — из исходных седиментационно-погребенные морских вод. Поэтому процесс АОМ, вероятно, слабо выражен в наземных грязевых вулканах, хотя совсем исключить его нельзя, поскольку здесь также обнаруживают присутствие анаэробных метанотрофов (Wrede et al., 2012; Rep et al., 2018). Отметим, что в выбросах грязевых вулканов Азербайджана обнаружены кри-

сталлы пирита, образование которых объясняется процессом сульфатредукции, протекающим в зоне контакта углеводородных флюидов и пластовых вод (Алиев и др., 2017). При этом по мнению авторов этой работы сульфат-ионы в водах грязевых вулканов Азербайджана имеют, прежде всего, поверхностное происхождение, являясь продуктом окисления сульфидов из грязевулканических брекчий и коренных пород. Не исключается также поступление некоторого количества сульфат-ионов в грязевулканические каналы с подземными водами из загипсованных толщ. На наш взгляд, все эти процессы, скорее всего, имеют локальное распространение и не могут обеспечить интенсивное и повсеместное поступление сульфат-ионов в грязевые вулканы в глобальном масштабе. Косвенно об этом свидетельствует тот факт, что концентрации сульфатной серы в грязевулканических водах Азербайджана очень неоднородны — высокие значения наблюдаются только для некоторых вулканов (в выбросах которых чаще всего и обнаруживается пирит), тогда как ее фоновое содержание довольно невелико (Алиев и др., 2017). Неорганический углерод может поступать в грязевулканические воды и в результате производства органических кислот в осадочных отложениях и последующей их ферментации (Haese et al., 2006). Отмечается, что высокие концентрации органических кислот в поровых водах наблюдаются в интервале температур от 60 до 140°C — при меньших и больших температурах происходит их микробиальное и термогенное разложение соответственно. Следовательно, во время восходящей миграции грязевулканических вод происходит микробиальное разложение органических кислот (в частности, ферментация ацетата) с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Возможны также случаи, когда в грязевулканические очаги попадает некоторое количество глубинного  $\text{CO}_2$ , образующегося при дегазации мантии или термическом разложении карбонатов. Примером здесь может являться Южно-Сахалинский грязевой вулкан, в газовых выбросах которого преобладает  $\text{CO}_2$  (60–85 об. %) с соответствующей изотопной меткой (от –8 до –4‰ PDB), а изливаемые воды характеризуются очень высокими концентрациями  $\text{HCO}_3^-$  — от 6 до 12.5 г/л (Ершов и др., 2011; Ершов, Никитенко, 2017).

Поступление неорганического углерода в грязевулканических воды (прежде всего, растворение  $\text{CO}_2$ ) усиливает их агрессивность к водовмещающим алюмосиликатным породам (например, к альбиту —  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), что приводит к более интенсивному выщелачиванию  $\text{Na}^+$  из водовмещающих пород. Таким образом, мы полагаем, что под действием  $\text{CO}_2$  в грязевых вулканах происходит непрерывный гидролиз алюмосиликатов, который приводит в конечном итоге к синхронному



**Рис. 6.** Соотношение концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Cl}/\text{V}$  в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *A*, *G*, *C*, *T* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов Азербайджана, Грузии, о. Сахалин и Тайваня соответственно.

накоплению в водном растворе  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Это объясняет наблюдаемую положительную корреляцию между  $\text{Na}/\text{Cl}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Развивая наши рассуждения, можно предположить, что воды грязевых вулканов, в газовых выбросах которых отмечается высокое содержание  $\text{CO}_2$ , будут иметь высокие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и повышенные значения  $\text{Na}/\text{Cl}$  относительно морской воды. Проверка этой гипотезы выходит за рамки данной работы, но сама ее постановка свидетельствует о назревшей необходимости совместного анализа гидро-, газо- и литохимических показателей грязевого вулканизма. В настоящее время эти показатели в подавляющем большинстве случаев рассматриваются отдельно друг от друга.

Существует положительная корреляция между концентрациями  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{V}$  (табл. 1). Эта связь будет видна более отчетливо, если использовать такую пару показателей, как  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Cl}/\text{V}$  (рис. 6). В этом случае коэффициент ранговой корреляции Спирмена будет равен  $-0.64$ , т.е. меняет знак и увеличится по абсолютному значению. Выше было показано, что отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  отражает степень метаморфизации грязевулканических вод под действием  $\text{CO}_2$ . Для пары показателей  $\text{Na}/\text{Cl}$  и  $\text{Cl}/\text{V}$  коэффициент ранговой корреляции Спирмена будет равен уже  $-0.74$ . На корреляцию между  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{V}$  ранее уже обращали внимание другие исследователи (Haese et al., 2006; Sokol et al., 2019). В работе (Sokol et al., 2019) говорится о том, что повышение содержания

$\text{HCO}_3^-$  в глубинных резервуарах грязевых вулканов дополнительно ускоряет взаимодействие вода-порода и грязевулканические воды обогащаются макро- и микрокомпонентами, в том числе бором. В работе (Haese et al., 2006) обсуждаемая связь объясняется тем, что ферментация органических кислот и десорбция бора из глин протекают в схожих температурных диапазонах, т.е. накопление  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{V}$  происходит практически одновременно при разгрузке грязевулканических вод.

Известно, что в морской воде значение  $\text{Cl}/\text{V}$  составляет около 4200 (Войткевич и др., 1990). Несмотря на морской генезис первичных грязевулканических вод, отношение  $\text{Cl}/\text{V}$  в них существенно ниже, чем в морской воде (рис. 6). В большинстве случаев (около 80% проб) отношение  $\text{Cl}/\text{V}$  составляет менее 400. Такие низкие значения говорят о сильном обогащении исследуемых вод бором – даже если концентрация  $\text{HCO}_3^-$  такая же низкая, как и в морской воде. Это указывает на то, что даже самые близко расположенные к поверхности грязевулканические очаги находятся на глубинах, где температуры уже недостаточны для интенсивной десорбции бора из глин.

Реакция иллитизации смектита протекает с потреблением калия, который фиксируется в иллите. Считается, что при диагенезе погребенных осадков для превращения смектита в иллит требуется наличие калия в водном растворе (McKinley et al., 2003). Отсутствие доступного калия может повысить стабильность смектита и ингибировать процесс трансформации глинистых минералов. Из лабораторных экспериментов, выполненных при

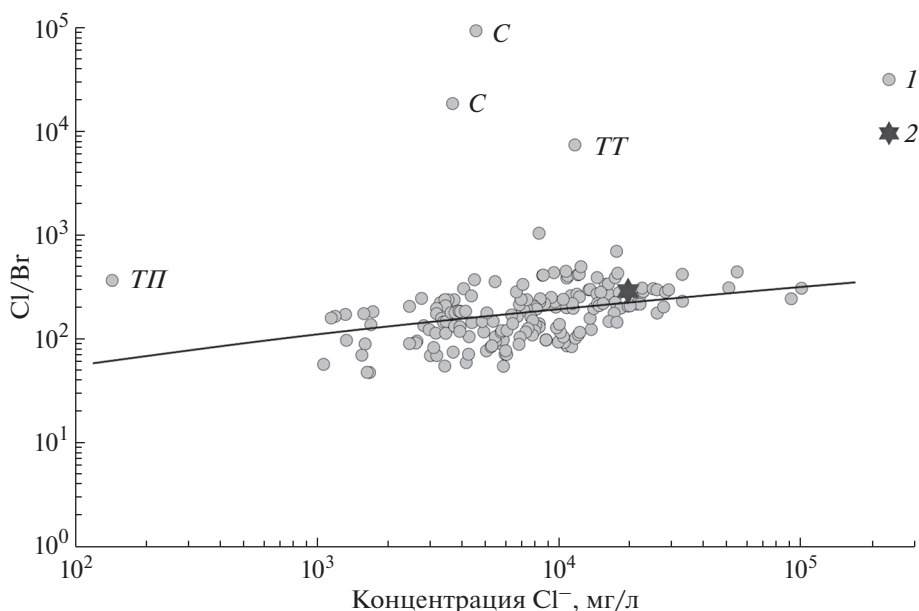
разных температурах и давлениях, следует, что в процессе дегидратации смектита уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  в морских поровых водах сопровождается понижением концентрации  $\text{K}^+$  (Hüpers, Kopf, 2012). Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что состояние с нулевой концентрацией  $\text{K}^+$  в водном растворе достигается при концентрации  $\text{Cl}^-$  9–12 г/л. В грязевулканических водах концентрации  $\text{Cl}^-$  в 50% всех проб составляют менее 7.3 г/л, но концентрация  $\text{K}^+$  в них редко бывает менее 10 мг/л. При этом коэффициент ранговой корреляции между  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  здесь довольно невысокий (0.39). Можно предположить, что существуют источники дополнительного поступления калия в водный раствор. Мы полагаем, что под действием  $\text{CO}_2$  в грязевых вулканах происходит интенсивное растворение калийсодержащих минералов (в частности, калиевых полевых шпатов), обуславливающее одновременное накопление в водах  $\text{K}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . На это указывает достаточно тесная положительная корреляционная связь между  $\text{K}/\text{Cl}$  и  $\text{Na}/\text{Cl}$  — коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.52. Часть выщелоченного калия расходуется на дальнейшую иллитизацию смектита, способствуя еще большему опреснению грязевулканических вод. Сказанное объясняет также слабую отрицательную корреляцию между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  (табл. 1). Хотя свой вклад в эту корреляцию могут вносить и другие факторы. Например, из-за эффекта высаливания, который заключается в уменьшении растворимости  $\text{CO}_2$  с повышением солености воды. Известно, что после растворения в воде одного моля  $\text{NaCl}$  растворимость  $\text{CO}_2$  в этой воде уменьшается примерно на 20% (Наумов и др., 1971). Или, например, по причине частичного подавления АОМ при высокой солености воды (Maignien et al., 2013).

Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в грязевулканических водах во многом регулируется карбонатным равновесием. Об этом свидетельствуют отрицательные корреляции между  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , а также  $\text{Ca}^{2+}$  и рН (табл. 1). Высокие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и относительно высокие значения рН приводят к тому, что грязевулканические воды достигают состояния перенасыщения относительно  $\text{CaCO}_3$ , что указывает на возможность осаждения карбонатных минералов. Действительно, осаждение карбоната кальция в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана наблюдалось нами в серии лабораторных экспериментов (Никитенко, 2019). Пробы воды из разных грифонов вулкана были помещены в пластиковые контейнеры и хранились при комнатной температуре в темном месте. Через интервалы времени от 1 до 3 суток измерялись основные параметры карбонатной системы

грязевулканических вод — рН, концентрации  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . В течение эксперимента наблюдалось непрерывное снижение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , которая за одну-две недели уменьшается более чем на порядок. Элементный анализ образовавшегося осадка на стенках и дне контейнеров показал, что этот осадок на 97% состоит из карбоната кальция. Термодинамические расчеты показали, что карбонатно-кальциевое равновесие в исследуемых водах смещено в сторону осаждения карбонатов — значения индекса насыщения по  $\text{CaCO}_3$  находились в диапазоне от 1.1 до 1.8. Мы полагаем, что наблюдаемые изменения в химическом составе грязевулканических вод связаны с высвобождением растворенного в них углекислого газа. Для подтверждения данного предположения дополнительно были проведены опыты, в которых образцы грязевулканических вод подвергались искусственной дегазации. В этих опытах наблюдалось аналогичное изменение параметров карбонатной системы — в том числе, снижение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ .

Концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  в грязевулканических водах контролируется, вероятно, несколькими более-менее равнозначными факторами. Наиболее отчетливо проявляется тенденция разбавления-эвапоритизации, на которую мы указывали выше. Грязевулканические воды истощены  $\text{Mg}^{2+}$  по сравнению с морской водой. Существует также довольно тесная положительная корреляционная связь между  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 1). Мы полагаем, что некоторая часть магния удаляется из водного раствора при осаждении карбонатных минералов, а другая его часть при доломитизации — замещении  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в известняках. Возможно также поглощение  $\text{Mg}^{2+}$  глинистыми минералами в результате сорбционных процессов. Кроме того, наблюдается слабая положительная корреляция между  $\text{Mg}/\text{Cl}$  и  $\text{Na}/\text{Cl}$  — коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.19. Мы интерпретируем это как результат гидролиза алюмосиликатов под действием  $\text{CO}_2$ . Другими словами, связь между  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в грязевулканических водах имеет неоднозначный характер. Вероятно, содержание  $\text{Mg}^{2+}$  характеризуется состоянием динамического равновесия и стремится к некоторому своему оптимальному диапазону. При одних условиях — относительно низкой концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  — происходит извлечение  $\text{Mg}^{2+}$  из водовмещающих пород и его накопление в водном растворе. При других условиях — относительно высокой концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  и повышенной щелочности — происходит выведение  $\text{Mg}^{2+}$  из водного раствора. Все это обуславливает отсутствие корреляции между  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  (табл. 1).

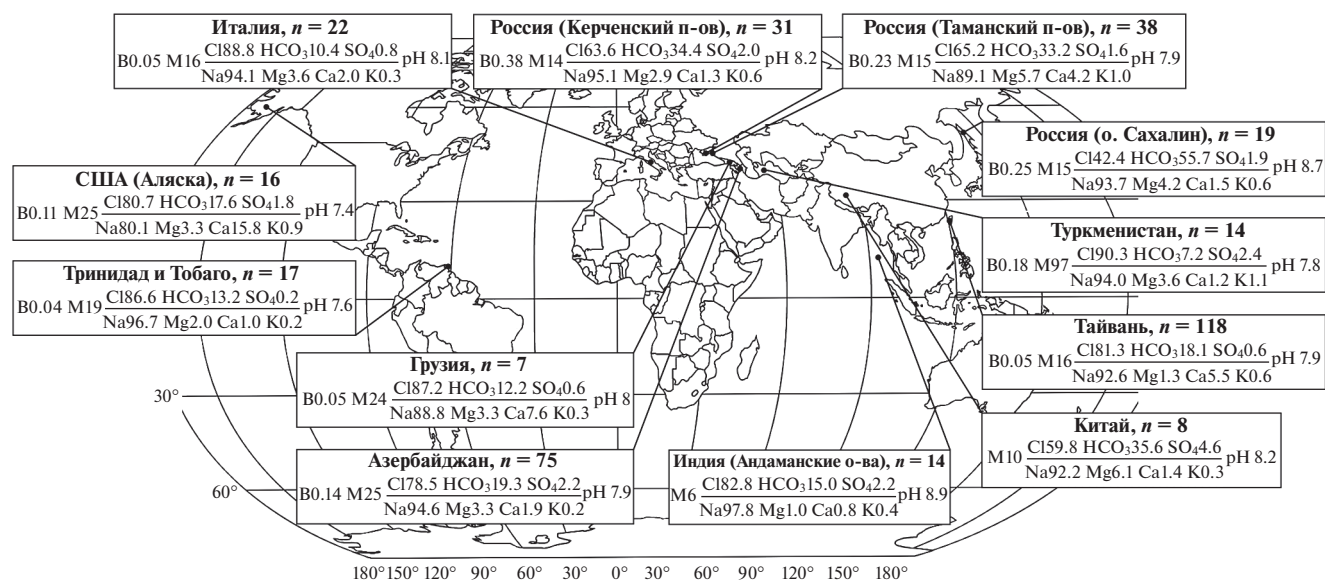
Отношение  $\text{Cl}/\text{Br}$  в морской воде в среднем равно 293 (Войткевич и др., 1990). В грязевулка-



**Рис. 7.** Соотношение концентрации  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}/\text{Br}$  в водах грязевых вулканов Земли: 1 – воды грязевых вулканов; 2 – морская вода. Сплошной линией показан тренд, аппроксимирующий облако точек. Буквами *C*, *ТТ*, *ТП* отмечены аномальные значения для грязевых вулканов о. Сахалин, Тринидада и Тобаго и Таманского п-ова соответственно.

нических водах этот показатель в основном находится в диапазоне от 50 до 450. Для 16% всех проб отношение  $\text{Cl}/\text{Br}$  составляет  $293 \pm 50$ , т.е., учитывая возможные погрешности химического анализа, можно считать практически идентичным морской воде. Отношение  $\text{Cl}/\text{Br}$  в грязевулканических водах имеет тенденцию к понижению при уменьшении солёности – коэффициент ранговой корреляции Спирмена здесь равен 0.48 (рис. 7). Видно, что при солёности выше, чем солёность морской воды (от 35 до 192 г/л), отношение  $\text{Cl}/\text{Br}$  в исследуемых водах мало отличается от значения этого показателя в морской воде. Следовательно, формирование таких высокоминерализованных вод в грязевых вулканах обусловлено в основном процессами эвапоритизации (вероятно, в условиях сухого и жаркого климата), поскольку увеличение солёности за счет растворения галита сопровождается высокими значениями отношения  $\text{Cl}/\text{Br}$ . Низкие значения отношения  $\text{Cl}/\text{Br}$  в сочетании с пониженной минерализацией, можно попытаться объяснить поступлением брома, как и бора, в результате десорбции из обменного комплекса глинистых минералов (Лаврушин, 2012). Лабораторные эксперименты по уплотнению смектита при высоких давлениях (до 150 МПа) и температурах (до 150°C) показывают, что отношение  $\text{Cl}/\text{Br}$  в вытесненной воде практически не изменяется (Strydom et. al., 2019). В то же время в экспериментах других исследователей установлено, что уплотнение морских осадков при нагревании приводит к снижению отношения  $\text{Cl}/\text{Br}$  в по-

ровых растворах за счет увеличения концентрации  $\text{Br}^-$ , а в некоторых случаях также за счет незначительного понижения концентрации  $\text{Cl}^-$  (Красинцева, 1968). Возможно, что обсуждаемая тенденция снижения  $\text{Cl}/\text{Br}$  при уменьшении солёности обусловлена смешением грязевулканических и метеорных вод. Как правило, пресные метеорные воды имеют отношения  $\text{Cl}/\text{Br}$  ниже, чем для морской воды (Alcalá, Custodio, 2008). Снижение отношения  $\text{Cl}/\text{Br}$  может также происходить из-за поступления в грязевулканические воды биогенного брома – из отложений, содержащих достаточно большое количество органического вещества. Экспериментальные исследования в работе (Красинцева, 1968) показывают, что содержание органического углерода в осадочных отложениях коррелирует с концентрацией  $\text{Br}^-$  в поровых растворах. В этих экспериментах было установлено, что в образце морского осадка с содержанием органического углерода более 3% концентрация брома в поровом растворе была выше, чем в образце с содержанием органического углерода менее 1%. Кроме того, при нагревании образцов (до 80°C), обогащение поровых растворов  $\text{Br}^-$  происходило более интенсивно уже на ранних этапах эксперимента. Это подтверждает извлечение  $\text{Br}^-$  из комплекса органических соединений, поскольку повышенные температуры активизируют процессы разложения органического вещества.



**Рис. 8.** Пространственное (географическое) распределение химического состава вод наземных грязевых вулканов Земли. Химический состав представлен в виде формулы Курлова, в которой показаны средние значения компонентов (минерализация и содержание бора приведены в г/л). Возле названия региона указано количество проб, использованных для расчета минерализации грязевулканических вод.

Нами выполнен также анализ пространственного распределения химического состава вод наземных грязевых вулканов мира (рис. 8). Видно, что гидрохимические показатели для грязевых вулканов из разных регионов имеют свои отличительные особенности. Осреднение химического состава по регионам показывает, что грязевулканические воды в основном принадлежат к Cl–Na и Cl–HCO<sub>3</sub>–Na типам. Однако в отдельных вулканах встречаются воды HCO<sub>3</sub>–Cl–Na типа. Количество проб с таким типом вод распределено по грязевулканическим провинциям следующим образом: о. Сахалин – 17, Азербайджан – 9, Керченский п-ов – 7, Таманский п-ов – 6, Тайвань – 5, Китай – 2. Минерализация грязевулканических вод также несколько отличается в разных регионах. Наименьшей соленостью характеризуются воды грязевых вулканов Индии – средний показатель составляет около 6 г/л. Наиболее высокие значения минерализации установлены для вод грязевых вулканов Туркменистана – в среднем 97 г/л. При этом минерализация вод для разных вулканов внутри каждого региона может довольно сильно отличаться. Максимальный коэффициент вариации для минерализации наблюдается для Туркменистана и составляет 103%. Необходимо отметить, что воды грязевых вулканов в разных регионах имеют различную степень геохимической изученности, что отражается на объемах анализируемых выборок. Большие выборки (более 75 проб) имеются только для двух регионов – Азербайджана и Тайваня. Наименьшей изученностью и соответственно небольшим числом

опробований отличаются грязевые вулканы Грузии и Китая (менее 10 проб). К среднерегionalным значениям, рассчитанным по малым выборкам, следует относиться достаточно критично, поскольку они могут существенно измениться в дальнейшем при увеличении объема данных. Отметим также, что в разных регионах довольно сильно варьирует содержание бора в грязевулканических водах. Высокое содержание бора (в среднем 230–380 мг/л) отмечается для грязевых вулканов Керченского и Таманского п-ов, о. Сахалин. Наиболее низкие концентрации бора (в среднем 40–50 мг/л) характерны для грязевых вулканов Тринидада и Тобаго, Тайваня, Италии и Грузии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ общемировых данных позволил установить общие особенности химического состава грязевулканических вод. Построены эмпирические плотности распределения основных гидрохимических показателей грязевых вулканов, сделаны оценки средних концентраций (кларков) для этих показателей. Приведенные средние концентрации компонентов химического состава грязевулканических вод могут быть полезны для идентификации участков развития грязевого вулканизма, когда мы можем предполагать их наличие по геофизическим, литологическим или геоморфологическим данным. При этом необходимо не только использовать средние концентрации отдельных компонентов напрямую, но

оперировать и соотношениями между ними – Na/Cl, Cl/Br, Cl/V, K/Cl и др.

Грязевулканические воды в основном являются слабощелочными, минерализация находится преимущественно в диапазоне от 5 до 25 г/л. Эти воды, как правило, истощены  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  и обогащены  $Na^+$ ,  $HCO_3^-$ , В, Br<sup>-</sup> по сравнению с морской водой. Как правило, грязевулканические воды принадлежат к Cl–Na типу – около 58% всех проб. Меньшее распространение получили воды Cl– $HCO_3^-$ –Na типа (около 23%) и  $HCO_3^-$ –Cl–Na типа (около 12%). Иногда встречаются воды Cl–Na–Ca типа (около 4%).

Изотопные характеристики ( $\delta^{18}O$ ,  $\delta D$ ), генетические коэффициенты (Na/Cl, Cl/Br) позволяют говорить о том, что первичными грязевулканическими водами являются седиментационно-погребенные морские воды. Затем на этапе заложения и развития грязевулканических очагов происходит ряд процессов, которые изменяют исходное соотношение между компонентами солевого состава: поступление  $CO_2$  (обогащение  $HCO_3^-$ ), гидролиз алюмосиликатов (обогащение  $Na^+$ ), десорбция бора из глин (обогащение В), иллитизация смектита (опреснение и истощение  $K^+$ ), сульфатредукция (истощение  $SO_4^{2-}$ ), осаждение карбонатов (истощение  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ). И, как мы полагаем, уже в основном на современном этапе грязевулканической деятельности происходит разбавление метеорными водами и испарительное концентрирование (эвапоритизация). Некоторые из этих процессов генетически связаны между собой, как, например, поступление  $CO_2$  в грязевые вулканы и выщелачивание дополнительного  $Na^+$  из водовмещающих пород. Другие процессы не имеют генетической связи – например, десорбция бора из глин и иллитизация смектита. Однако температурные интервалы протекания этих процессов во многом перекрываются, что обуславливает корреляции между разными компонентами химического состава грязевулканических вод.

Анализ пространственного распределения химического состава показал, что имеются некоторые отличия между грязевыми вулканами из разных регионов – по минерализации, содержанию бора, гидрокарбонат-иона, отношению Na/Cl и др. Мы полагаем, что наблюдаемые региональные отличия вод указывают на разную степень постседиментационных изменений в грязевых вулканах исходных талассогенных вод. Во многом это связано с разными интенсивностью и источниками поступления  $CO_2$  в грязевые вулканы. По нашему мнению, поступление  $CO_2$  – это один из ведущих факторов метаморфизации грязевулканических вод. Каналы грязевых вулканов сле-

дует рассматривать не просто как геохимически инертные пути миграции подземных вод из глубоких горизонтов осадочного чехла на земную поверхность. Грязевые вулканы представляют собой сложную геохимическую систему, в которой происходит интенсивное взаимодействие водопорода-газ, что обуславливает перераспределение химических элементов между различными фазами грязевулканического вещества.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-15-50133 Экспансия.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1953) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 480 с.
- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. (2015) Атлас грязевых вулканов мира. Баку: "Nafta-Press", 322 с.
- Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., Кох С.В., Сокол Э.В., Петров О.Л. (2017) Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. *Литология и полезные ископаемые*. 5, 409-419.
- Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. (2014) Изотопные системы стронция в водах грязевых вулканов Таманского полуострова. *Литология и полезные ископаемые*. 1, 52-59.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. (1990) *Справочник по геохимии*. М.: Недра, 480 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. (2011) Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью. *ДАН*. 440(2), 256-261.
- Ершов В.В., Левин Б.В. (2016) Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова. *ДАН*. 471(1), 82-87.
- Ершов В.В. (2017) К вопросу изменчивости химического состава сопочных вод (на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана). *Тихоокеанская геология*. 36(1), 80-88.
- Ершов В.В., Никитенко О.А. (2017) Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.). *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. 4–1, 110-120.
- Ильев А.Я., Сапрыгин С.М., Сырык И.М. (1970) Извержение Пугачевского грязевого вулкана в 1967 г. *Известия Сахалинского отдела Географического общества СССР*. 1, 92-99.
- Косыгин А.И. (1935) Воды грязевых вулканов западной Туркмении. *Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук*. 8–9, 1029-1039.
- Красинцева В.В. (1968) *Гидрогеохимия хлора и брома*. М.: Наука, 196 с.
- Куришко В.А., Месяц И.А., Тердовидов А.С. (1968) Гидрогеология грязевого вулканизма Керченского полуострова. *Геологический журн*. 28(1), 49-59.

- Лагунова И.А., Гемп С.Д. (1978) Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов. *Советская геология*. **8**, 108-124.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. (1996) Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным). *Литология и полезные ископаемые*. **6**, 625-647.
- Лаврушин В.Ю., Корф А., Deyhle A., Степанец М.И. (2003). Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия). *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 147-182.
- Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеев А.С. (2005) Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия). *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 143-158.
- Лаврушин В.Ю. (2012) *Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления*. (Отв. ред. Поляк Б.Г.), Труды ГИН РАН, вып. 599, М.: ГЕОС, 348 с.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. (2015) Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования. *Литология и полезные ископаемые*. **1**, 3-29.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. (1989) О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине. *Тихоокеанская геология*. **3**, 42-49.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин*. М.: Атомиздат, 240 с.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. (2017) Глобальные закономерности формирования изотопного состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) грязевулканических вод. *Вестник КРАУНЦ*. **34**(2), 49-60.
- Никитенко О.А. (2019) Карбонатная система грязевулканических вод на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана. *Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции. Иркутск, 8–14 апреля 2019 г.*, 119-120.
- Сирый И.М. (1968) *Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор*. М.: Наука, 248 с.
- Фейзулаев А.А. (2013) О роли давления в термokatалитических процессах в осадочном комплексе Южно-Каспийского бассейна. *Геология и геофизика*. **54**(2), 262-270.
- Холлендер М., Вулф Д. (1983) *Непараметрические методы статистики*. М.: Финансы и статистика, 518 с.
- Холодов В.Н. (2012) Грязевые вулканы: распространение и генезис. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. **4**, 5-27.
- Чернышевская З.А. (1958) О грязевых вулканах в южной части Сахалина. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. **6**, 118-130.
- Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В. Веселов О.В., Харитоновна Н.А., Шакиров Р.Б. (2015) Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома. *Тихоокеанская геология*. **34**(5), 81-95.
- Шилов В.Н., Захарова М.А., Ильев А.Я., Подзоров А.В. (1961) Извержение Южно-Сахалинского грязевого вулкана весной 1959 г. *Труды СахКНИИ СО АН СССР*. **10**, 83-99.
- Шварцев С.Л. (1996) *Общая гидрогеология*. М.: Недра, 423 с.
- Щукарев С.А. (1934) Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. *Труды Государственного центрального института курортологии*. **5**, 159-167.
- Якубов А.А., Алиев Ад.А. (1978) Грязевые вулканы. М.: Знание, 56 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А., Бабазаде А.Д., Велиев М.М., Гаджиев Я.А., Гусейнзаде И.Г., Кабулова А.Я., Кастрюлин Н.С., Матанов Ф.А., Мустафаев М.Г., Рахманов Р.Р., Сафарова О.Б., Сеидов А.Г. (1980) Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: ЭЛМ, 167 с.
- Alcalá, F.J., Custodio E. (2008) Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *J. Hydrol.* **359**(1-2), 189-207.
- Capozzi R., Picotti V. (2002) Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted normal faults. *Terra Nova*. **14**(5), 363-370.
- Chen W.-T., Ho S.-B., Lee D.-Y. (2009) Effect of pH on Boron Adsorption-Desorption Hysteresis of Soils. *Soil Science*. **174**(6), 330-338.
- Chao H.C., You C.F., Wang B.S. Chung C.H., Huang K.F. (2011) Boron isotopic composition of mud volcano fluids: Implications for fluid migration in shallow subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **305**(1-2), 32-44.
- Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. (2013) The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **114**, 29-51.
- Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. (1999) Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**(7-8), 1023-1038.
- Dimitrov L.I. (2002). Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Sci. Rev.* **59**(1-4), 49-76.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H. (2009) Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology*. **26**(9), 1692-1703.
- Freed R.L., Peacor D.R. (1989) Variability in temperature of the smectite-illite reaction in Gulf Coast sediments. *Clay Minerals*. **24**(2), 171-180.
- Goldberg S. (1997) Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*. **193**(1-2), 35-48.
- Hensen C., Wallmann K., Schmidt M., Ranero C.R., Suess E. (2004) Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica – A window to the subducting slab. *Geology*. **32**(3), 201-204.
- Haese R.R., Hensen C., de Lange, G.J. (2006) Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin. *Marine Geology*. **225**(1-4), 191-208.
- Hensen C., Nuzzo M., Hornibrook E., Pinheiro L.M., Bock B., Magalhães V.H., Brückmann, W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz – indications for hydrothermal imprint. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **71**(5), 1232-1248.



- Hamada Y., Tanaka K., Miyata Y. (2009) Geologic structure and geochemistry of Taiwanese mud volcanoes. *J. Geography*. **118**(3), 408-423.
- Hüpers A., Kopf A.J. (2012) Effect of smectite dehydration on pore water geochemistry in the shallow subduction zone: An experimental approach. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**(1), 16 p.
- Kopf A., Deyhle A. (2002) Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chem. Geol.* **192**(3-4), 195-210.
- Knittel K., Boetius A. (2009) Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annu. Rev. Microbiol.* **63**(1), 311-334.
- Köster M.H., Williams L.B., Kudejova P., Gilg H.A. (2019) The boron isotope geochemistry of smectites from sodium, magnesium and calcium bentonite deposits. *Chem. Geol.* **510**, 166-187.
- Liu C.C., Jean J.S., Nath B., Lee M.K., Hor L.I., Lin K.H., Maity J.P. (2009) Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water-sediment interaction and groundwater arsenic enrichment. *Applied Geochemistry*. **24**(9), 1793-1802.
- Motyka R.J., Pobeda R.J., Jeffrey A. (1989) Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes in the Copper River basin, Alaska. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**(1), 29-41.
- Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O., Tassi G.F. (2000) Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics*. **319**(3), 199-222.
- McKinley J.M., Worden R.H., Ruffell A.H. (2003) Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *Clay Mineral Cements in Sandstones*. **34**, 109-128.
- Martinelli G., Judd A. (2004) Mud volcanoes of Italy. *Geol. J.* **39**(1), 49-61.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S., Guliyev I., Akhmanov G.G., Fallik T., Banks D. (2009) When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan. *Mar. Pet. Geol.* **26**(9), 1704-1715.
- Mazzini A., Etiope G. (2017) Mud volcanism: An updated review. *Earth-Science Reviews* **168**, 81-112.
- Madonia P., Grassa F., Cangemi M., Musumeci C. (2011) Geomorphological and geochemical characterization of the 11 August 2008 mud volcano eruption at S. Barbara village (Sicily, Italy) and its possible relationship with seismic activity. *Nat. Hazard. Earth. Sys.* **11**(5), 1545-1557.
- Milkov A.V. (2011) Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs. *Org. Geochem.* **42**(2), 184-207.
- Maignien L., Parkes R.J., Cragg B., Niemann H., Knittel K., Coulon S., Akhmetzhanov A., Boon N. (2013) Anaerobic oxidation of methane in hypersaline cold seep sediments. *FEMS Microbiology Ecology*. **83**(1), 214-231.
- Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U., Zheng G., Shimizu H., Hattori K.H. (2011) A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China. *Applied Geochemistry*. **26**(7), 1065-1076.
- Oppo D., Capozzi R., Nigarov A., Esenov P. (2014) Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan. *Mar. Pet. Geol.* **57**, 122-134.
- Pytte A.M., Reynolds R.C. (1989) *The Thermal Transformation of Smectite to Illite. Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories: New York.* Springer-Verlag, 133-140.
- Pennisi M., Battaglia S., Martinelli G. (2013) Mineralogy and boron geochemistry of mud volcanoes from Northern Apennines (Italy). *Mineral. Mag.* **77**, 1947.
- Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K., Deshpande R.D., Rao D.K., Patil D.J., Awasthi N., Bhutani R., Bhushan R., Dayal A.M. (2013) Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chem. Geol.* **347**, 102-113.
- Ren G., Ma A., Zhang Y., Deng Y., Zheng G., Zhuang X., Zhuang G., Fortin D. (2018) Electron acceptors for anaerobic oxidation of methane drive microbial community structure and diversity in mud volcanoes. *Environ. Microbiol.* **20**(7), 2370-2385.
- Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. (2019) Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone. *Chem. Geol.* **525**, 58-81.
- Strydom J., Eggenkamp H., Sterpenich J., Agrinier P., Richard A., Grgic D., Gaire P., Mosser-Ruck R., Gaucher E.C. (2019) Cl/Br and  $\delta^{37}\text{Cl}$  evolution in seawater expelled during the compaction of MX-80 smectite. *E3S Web of Conferences*. **98**, 6 p.
- Wrede C., Brady S., Rockstroh S., Dreier A., Kokoschka S., Heinzelmann S.M., Heller C., Reitner J., Taviani M., Daniel R., Hoppert M. (2012) Aerobic and anaerobic methane oxidation in terrestrial mud volcanoes in the Northern Apennines. *Sediment. Geol.* **263-264**, 210-219.
- You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Rosenbauer R., Bischoff J.L. (1995) Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(12), 2435-2442.
- You C.F., Gieskes J.M., Lee T., Yuic T.F., Chen H.W. (2004) Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism. *Appl. Geochem.* **19**(5), 695-707.