

УДК 550.4+551.311.8+553.98(571.642)

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СОВРЕМЕННОЙ СОПОЧНОЙ БРЕКЧИИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ о. САХАЛИН

© 2015 А.В. Сорочинская, Р.Б. Шакиров, А.Л. Веникова, Н.Л. Пестрикова

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева
Дальневосточного отделения Российской академии наук;
e-mail: sorochin2001@mail.ru*

Рассмотрены особенности распределения элементов-примесей в пробах грязевулканической (сопочной) брекчии Южно-Сахалинского (ЮСГВ), Пугачевского (ПГВ) грязевых вулканов и Дагинской геотермальной системы (ДГС) Сахалинской области. В сопочной брекчии ЮСГВ и ПГВ большинство элементов-примесей имеют кларки концентрации (K_k) (1.3-5.8)×УСС. Повышенные концентрации отмечены для Li и As, K_k которых, соответственно, варьируют от 3.0 до 5.8. В пробах ила с ДГС величины $C_{\text{образца}}/C_{\text{УСС}}$ для большинства элементов попадают в интервал 0.7-1.3, но для As характерны повышенные содержания (K_k от 2.1 до 3.7). Для всех образцов отмечена отрицательная европиевая аномалия (0.59-0.73), цериевая аномалия либо отсутствует, либо слабая положительная. Величина La_N/Yb_N от 3.33 до 5.80 в пробах с Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов и в иле из Дагинской геотермальной системы от 8.38 до 11.63. Анализ геохимических параметров (K_k , модули Страхова и Бострема, нормированные на хондрит спектры распределения редкоземельных элементов, Eu/Eu*, Ce/Ce*, Zr/Hf) свидетельствует о подобии проб сопочной брекчии с ЮСГВ и ПГВ. Пробы с ДГС имеют характеристики более типичные для приконтинентальных терригенных образований, на которые оказывает влияние активный разлом и связанные с ним выходы метана.

Ключевые слова: Сахалин, грязевые вулканы, геотермальная система, углеводороды, микроэлементы.

ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы – наиболее интересные и своеобразные проявления выходов глубинных углеводородных флюидов на поверхность Земли. Грязевой вулканизм изучается в тесной взаимосвязи с региональными сейсмоструктурными процессами в земной коре и рассматривается как один из критериев перспективности региона при оценке и поиске различных полезных ископаемых, в первую очередь, нефти и газа. Нефтегазовые месторождения и грязевые вулканы, согласно взглядам отечественных геологов-нефтяников (В.Н. Вебера, К.П. Калицкого, В.Д. Голубятникова и И.М. Губкина), рассматриваются как генетически родственные формирования. Образование последних связывают с возможностью выхода флюидов и грязевой смеси на поверхность Земли под действием избыточного давления углеводородных газов, сконцентрированных в недрах (Холодов,

2002). Избыточные давления флюидов в мощных толщах глин формируются, как правило, за счет фазовых преобразований глинистых минералов в области высоких температур (и давлений), и в первую очередь – иллитизации смектитов (Холодов, 2002; Шнюков и др. 1992). Большинство наземных грязевых вулканов локализируются в пределах Альпийско-Гималайского, Центрально-Азиатского и Тихоокеанского подвижных орогенных поясов, а подводные грязевые вулканы встречаются как вдоль пассивных, так и активных континентальных окраин (Холодов, 2001). Одним из основных образующих факторов грязевулканического процесса является углеводородный потенциал осадочных бассейнов, в частности скопления углеводородных газов (Якубов и др., 1980).

Литературные данные свидетельствуют, что грязевые вулканы, как и другие источники метана, встречаются обычно в областях глубокого прогибания, в окраинных бассейнах и

в зонах субдукций континентальных окраин (Luckge et al., 2002), особенно в условиях тектонического сжатия (Korf, 2002). Это говорит о том, что основным источником необходимых объемов газа являются глубоко погруженные толщи отложений. На глубинах несколько километров генерация газа протекает в масштабах, необходимых для выноса пород на поверхность (Korf, 2002). Основную массу твердых выносов составляют пластичные глинистые породы, которые распространены в областях континентально-морских окраин. Также в деятельности грязевых вулканов значительную роль играет вода: во-первых, проникая в пустоты и поры, она приводит к разбуханию пород, превращая их в вязкую массу, а во-вторых, совместно с газом способствует выдавливанию глинистой массы с обломками пород на поверхность. Одним из основных факторов возникновения грязевых вулканов являются также разрывные нарушения (Мельников, Ильев, 1989; Milkov, 2000).

Сахалинская область – уникальный регион России, где есть мощные осадочные толщи с нефтяными и газовыми месторождениями, высокая сейсмостектоническая активность и наземные грязевые вулканы (Ершов и др., 2011; Мельников и др., 1989, 2008). Особенности возникновения и распространения углеводородных систем определяются спецификой геодинамики и сейсмостектонического режима Хоккайдо-Сахалинской складчатой области (Мельников, 1987), которая является важным звеном Охотско-Япономорского линейного элемента (Лихт, 2001). На юге о. Сахалин известны две крупные системы проявления грязевого или газоводолитокластического, по (Мельников и др., 1989) вулканизма: Южно-Сахалинский грязевой вулкан (ЮСГВ) и Пугачевский грязевой вулкан (ПГВ). Кроме них есть Восточный (активный) и Лесновский (неактивный) грязевые вулканы (Мельников, 1989). Также, по свидетельствам жителей поселка Восточный (западное побережье залива Терпения, о. Сахалин), наблюдалось выдавливание по трещинам глинистой брекчии на береговой террасе во время сейсмостектонической активизации (август 2006 г.). Дагинская геотермальная система (ДГС), расположенная на северо-востоке Сахалина, по литературным данным связывается с грязевулканическим процессом (Мельников и др., 1989).

Изучение химического состава продуктов грязевулканической деятельности (твердых, жидких и газообразных) является одним из основных направлений исследования грязевых вулканов. (Федоров и др., 2011; Шнюков и др. 1992; Якубов и др. 1980; Liu C-C et al., 2013). Для грязевых вулканов Сахалина комплексное изучение сопочной брекчии ЮСГВ и ПГВ проведено Институтом нефти и газа АзССР в 1977 г. (Якубов

и др., 1980), где содержания элементов-примесей определены методом спектрального анализа. В настоящей статье представлены результаты определения широкого спектра элементов-примесей в сопочной брекчии грязевых вулканов Сахалина, выполненные методом ICP-MS. Такие данные все шире применяются для решения различных задач при поиске и разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений и могут дать существенную информацию о генезисе флюидов и нафтидов (Готтих и др., 2009; Федоров и др., 2012). Полученные результаты представляют также самостоятельную научную и практическую ценность, так как в геологической литературе такой информации недостаточно.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По аналогии с магматическими вулканами в грязевых вулканах выделяют активную и пассивную стадии развития. Активизация сопровождается резким увеличением выброса глубинных флюидов и глинистой пульпы (грязевулканической брекчии). В пассивный период (сальзово - грифонный) из грифонов выделяется небольшое количество газов, сопочной грязи и воды или же грифон вообще прекращает свою деятельность (Холодов, 2002). Сотрудниками лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН с 2001 г. изучаются грязевые вулканы Сахалина с отбором проб спонтанных газов и грязевулканической брекчии. В статье рассмотрены результаты геохимических исследований проб современной сопочной брекчии с ЮСГВ, ПГВ и ДГС (рис. 1).

Южно-Сахалинский грязевой вулкан (ЮСГВ), как наиболее крупный и активный, обследован более детально (рис. 2). Он расположен в поле распространения быковской свиты верхнемелового возраста, одной из самых мощных алевролитов-аргиллитовых толщ на Сахалине (до 3000 м) и приурочен к Центрально-Сахалинскому глубинному разлому (Тынь-Поронайский взброснадвиг) (Геология ..., 1970). Каждое извержение меняет рельеф и контуры грязевого поля. В августе 2001 г. после серии сейсмических толчков интенсивностью 5-7 баллов практически перестала действовать южная и центральная группы грифонов ЮСГВ, зато активизировались грифоны северной части и образовались новые (Астахов и др., 2002; Мельников и др., 2008).

Из жерл грифонов 9, 10, Ю-22 (рис. 1) были отобраны пробы спонтанных газов и грязевулканической брекчии в пассивный период (пробы Ю-9, Ю-10, Ю-22) и в период активизации грифонов (пробы Ю-9/17.08 и Ю-10/17.08). Эта же группа грифонов, находящихся в пассивном состоянии, была опробована в 2007 г. (грифоны «Напарник» и «А-1») и в 2008 г. (пробы из грифо-

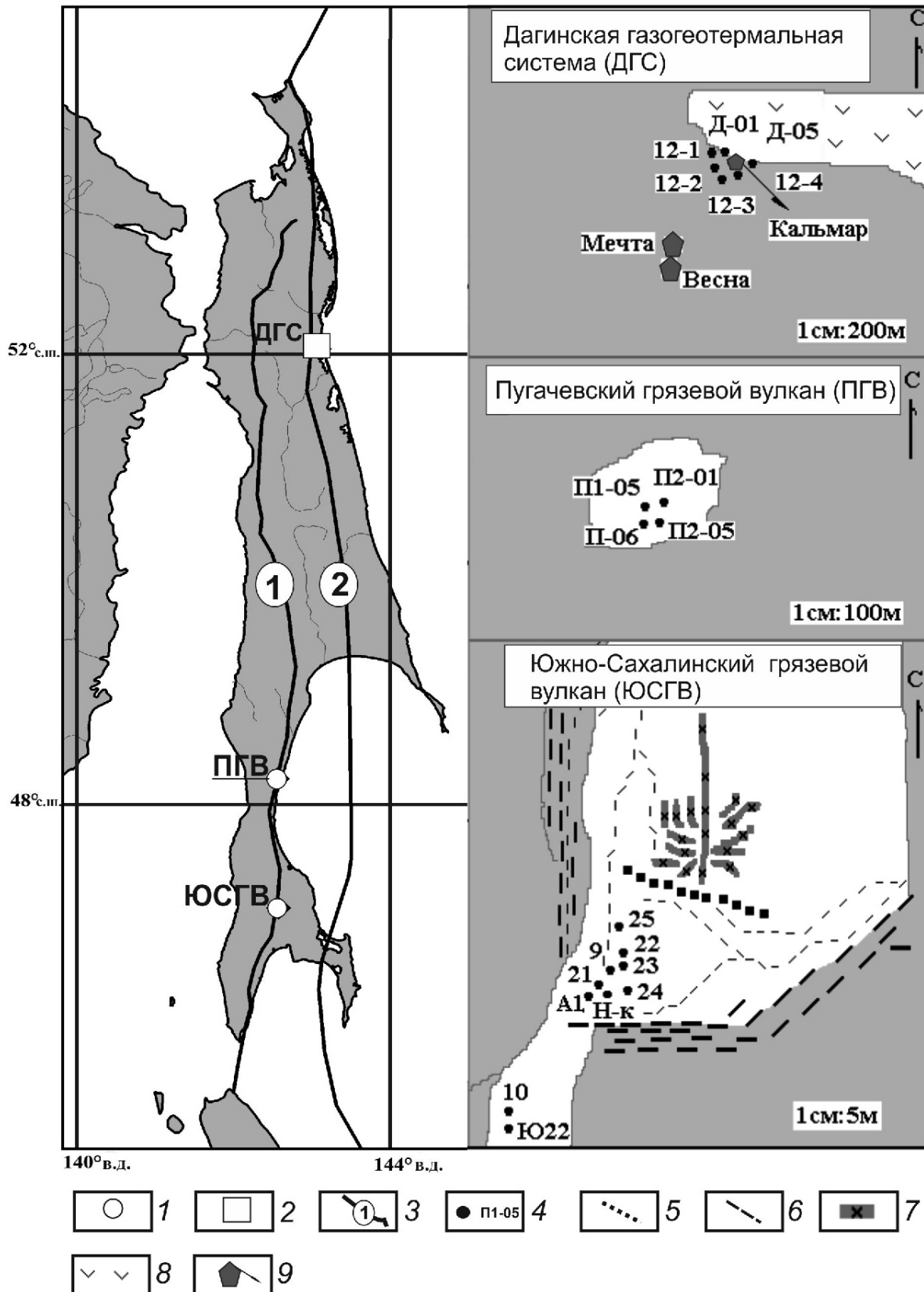


Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб из грязевых вулканов о. Сахалин: 1 – грязевые вулканы; 2 – участок Дагинской геотермальной системы; 3 – разломы (в кружках: 1 – Центрально-Сахалинский разлом, 2 – Хоккайдо-Сахалинский разлом); 4 – точки отбора проб и их номер; 5 – зоны воздымания – проседания грязевого поля; 6-7 – трещины на грязевом поле; 8 – участок, заливаемый приливной морской водой; 9 – термальные источники. Н-к – грифон Напарник. Примечание: примененные аббревиатуры раскрыты в тексте.



Рис. 2. Общий вид на северную часть ЮСГВ, грифон Ю-9.

нов 21, 22, 23, 24, 25 предоставлены В.В. Ершовым, ИМГГ, г. Южно-Сахалинск).

Пугачевский грязевой вулкан (ПГВ) (рис. 1), второй по величине, расположен в округлой котловине (2×1.5 км) и состоит из трех сближенных между собой жерл: Главного, Малого Северного и Малого Южного (Мельников, 2011). ПГВ приурочен также к Тымь-Поронайскому взбросонадвигу и быковская свита является для него материнской, как и для ЮСГВ (Геология ..., 1970). Из Главного Пугачевского грязевого вулкана было отобрано 4 пробы, когда грифоны находились в пассивном состоянии: в 2001 г. (П2/2-01), в 2005 г. (П-1-05 и П-2-05) и в 2006 г. (П-06). Отобранные пробы современной грязевулканической брекчии с ЮСГВ и ПГВ представляют собой полужидкий алевро-пелитовый осадок темно-серого цвета с примесью песчаного материала. Основными минералами тяжелой подфракции (92-97%) являются карбонаты железа – сидероплезиты (Сорочинская и др., 2008).

Дагинская геотермальная система (ДГС), называемая также Дагинским грязепроявлением, находится на побережье Ныйского залива (Геология ..., 1970) рядом с Дагинскими термальными источниками в пределах Северо-Сахалинского прогиба и контролируется Гаромайским разломом (Лободенко, 2010). Аномальные содержания гелия (20 ppm) и водорода (22 ppm) указывают на значительную глубину заложения разлома и его активность (Шакиров и др., 2012). Гелий в Сахалинском сегменте Хоккайдо-Сахалинской складчатой области имеет преимущественно мантийный генезис (Яницкий, 1979; Перевозчиков, 2012). Гидрологический режим залива

определяется влиянием речного стока и действием приливо-отливных течений. На протяжении суток происходят резкие перепады температур, солености и уровня воды. На ДГС отмечается площадное пузырьковое поступление газов из небольших кратеров (до 1.5-3 м в диаметре), неравномерно рассеянных по дну. На сравнительно небольшой глубине есть высокопластичные глинистые толщи, предположительно неогенового возраста. Пробы с ДГС (рис. 1) отобраны в окрестностях термального источника «Кальмар», расположенного в приливной зоне: в 2001 г. – проба Д-01, в 2005 г. – Д-05, в 2012 г. – пробы Д-12-1, Д-12-2, Д-12-3 и Д-12-4. Отобранные осадки представлены пелит-алевритом темно-серого цвета с содержанием до 70% органических остатков (спикулы губок, диатомей). Рентгенофазовый анализ глинистой фракции показал наличие гидрослюда, хлорита, смектита, кварца, кальцита, плагиоклаза. Основным аутигенным минералом является фрамбоидальный пирит (до 90% тяжелой подфракции).

Согласно газовой специализации ЮСГВ и ПГВ относятся к углекисло-метановому типу грязевых вулканов. По авторским данным спонтанные газы ЮСГВ представлены CO_2 (59-86 %) и CH_4 (12-33 %), изотопный состав углерода метана от -22 до -29.6 ‰ PDB, что характерно для метаморфогенных газов. Изотопный состав углерода углекислого газа $\delta^{13}\text{C}$ составил -4.1 ÷ -3.8 ‰ PDB, указывая на его глубинный генезис. Основным компонентом спонтанного газа ДГС является метан (до 93% об.) с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ от -54 до -57 ‰ PDB. Метан с ДГС генетически близок термогенному метану (вероятно, с неболь-

шой долей микробных газов) нефтегазоносных площадей Сахалина и ближайшей акватории, где в морской воде зафиксированы его аномалии до 10000 нл/л (Шакиров и др., 2012).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Элементный валовый состав проб современной грязевулканической брекчии (сопочный ил вместе с жидкостью) определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрально-аналитическом комплексе PLASMAQUANT 110 немецкой фирмы «Analitik Jena A» в лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Для основных (матричных) элементов (Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, P) использовался метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), а для определения элементов (Li, Be, Sc, V, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Pb, Th, Pb, U) – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Ошибка определения для основных элементов 1-2%, для микроэлементов не более 15%. При интерпретации результатов содержания РЗЭ рассматриваются в виде, нормализованном на состав хондрита (Дубинин, 2006) и используются следующие критерии оценки составов лантаноидов:

$$\begin{aligned} \text{Eu}_{\text{ан}} &= \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N) / 2; \\ \text{Ce}_{\text{ан}} &= \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N) / 2. \end{aligned}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По литературным данным ряд элементов являются характерными для сопочных брекчий: В, Hg, Mn, As, Li, Rb, Cs (Алиев и др., 2009; Шнюков и др., 1992; Якубов и др., 1980) и их повышенные содержания связывают с привносом из глубинных источников вместе с углеводородными газами (табл.1). В сопочной брекчии ЮСГВ по результатам спектрального анализа (Якубов и др., 1980) обнаружены повышенные концентрации Mn (>1%), Ba (до 1%), Cu (0.015%). Для дополнения существующих данных авторами проанализированы содержания и распределения широкого спектра химических элементов в пробах грязевулканической брекчии с ЮСГВ, ПГВ и ДГС, выполненные методами ICP-OES и ICP-MS (табл. 2).

Большинство элементов – примесей в сопочной брекчии ЮСГВ, при нормировании к их содержанию в верхней континентальной коре (UCC) (Wedepohl, 1995), присутствуют в повышенных концентрациях (1.3-4.2)×UCC. Это – Li, Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Sn. Содержания Cr,

Ga, Rb, Sr, Y, Cd, Cs, Pb, Th, U сопоставимы с их содержаниями в UCC-(0.7-1.3)×UCC, и для Be, Zr, Nb, Mo, Ba, Hf отношение $C_{\text{образца}}/C_{\text{UCC}}$ составляет 0.3-0.7. Подобная картина наблюдается в и брекчии ПГВ: содержания Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Sn попадают в интервал (1.3-5.8)×UCC и кларки концентрации (K_k) для Be, Zr, Nb, Mo, Hf меньше 0.7 (рис. 3). По макроэлементному составу пробы сопочного ила с ЮСГВ и ПГВ имеют близкий состав с образцами быковской свиты (Мельников, 1989), к которой приурочены эти вулканы (табл. 3).

В пробах ила из ДГС для большинства элементов значения $C_{\text{образца}}/C_{\text{UCC}}$ от 0.7 до 1.3 (рис.3), повышенные величины отношений отмечены только для Cd (2.1-3.4), As (2.1-3.7), Ag (2.6-3.5). Сопоставимы с содержаниями в UCC концентрации Cr, Zn, Ga, Rb, Sr, Mo, Ag, Ba, Pb, Th. Значения K_k для Be, Cu, Co, Y, Zr, Nb, Sn, Hf соответствуют интервалу 0.2-0.7. Превышение кларков концентрации Ag (2.6-3.5) может быть результатом специфических физико-химических условий и биохимических процессов, возникающих в осадках в зонах метановых аномалий, которые контролируются Гаромайским разломом (Астахов и др., 2010; Варшал и др., 1994). Повышенные содержания As ($K_k = 2.1-3.7$) можно рассматривать как один из факторов глубинности поступления вещества. Величины K_k для Cd (2.1 – 3.4), очевидно, связаны с резким возрастанием осаждения взвешенных и растворенных форм Cd при переходе от приливной зоны к морю (Орешкин и др., 1983). Свой вклад может вносить и хозяйственная деятельность человека.

Чтобы определить присутствие в осадках эксгалационных компонентов, обычно используют значения геохимических модулей: титановый модуль Страхова, $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$, алюминиевый модуль Бострема, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$. Для осадков, содержащих эксгалативные компоненты, величины указанных модулей составляют, соответственно, более 25 и менее 0,4 (Бутузова, 1998). Наличие или отсутствие в осадках гидротермального материала характеризуется и значениями отношения Zr/Hf (Стрекопытов и др., 1995): для терригенных отложений величина отношения Zr/Hf менее 50 (обычно 33-35). Для ЮСГВ параметры модуля Страхова лежат в интервале 9.8-11.3, для ПГВ – 10.0-13.0, для ДГС – 4.3-8.9, что указывает на отсутствие в рассматриваемых пробах эксгалативного материала. Это же свидетельствуют и величины алюминиевого модуля: для проб с ЮСГВ – 0.68-0.74, для ПГВ – 0.64-0.7, для ДГС – 0.74-0.85. Значения отношения Zr/Hf для ЮСГВ в пределах 32-45, для ПГВ – 31-33, для ДГС 31-37, что указывает на отсутствие гидротермальной составляющей в проанализированных пробах.

Таблица 1. Микроэлементный состав грязевулканической брекчии по результатам спектрального анализа (Якубов и др., 1980).

| Элемент | Масс. % |
|---------|--|
| Ni | $1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ (9.5×10^{-3}) |
| Cr | $1 \times 10^{-3} - 4.7 \times 10^{-1}$ (1×10^{-2}) |
| V | $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$ (1.3×10^{-2}) |
| Ti | $1 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-1}$ (4.5×10^{-1}) |
| Mn | $1 \times 10^{-3} - 1.0$ (6.7×10^{-2}) |
| Co | $1 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-2}$ (2×10^{-3}) |
| Sc | 1×10^{-3} (1×10^{-3}) |
| Cu | $1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$ (5.7×10^{-3}) |
| Pb | $1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$ (2×10^{-3}) |
| Zn | $1 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-2}$ (8×10^{-3}) |
| Mo | $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ (2×10^{-4}) |
| Li | $5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ (6×10^{-3}) |
| Rb | $1 \times 10^{-3} - 3.5 \times 10^{-2}$ (2×10^{-3}) |
| Cs | $5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ (1.2×10^{-3}) |
| Zr | $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ (2×10^{-2}) |
| Ga | $1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3}$ (3×10^{-3}) |
| Be | $1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$ (3×10^{-4}) |
| Ba | $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$ (8×10^{-2}) |
| Sr | $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$ (4.7×10^{-2}) |
| B | $5 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-1}$ (2×10^{-2}) |
| Th | $1.4 \times 10^{-3} - 2.8 \times 10^{-3}$ (1.1×10^{-3}) |
| As | $4 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-2}$ (6.6×10^{-4}) |
| Hg | $2 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-3}$ (4×10^{-5}) |

Примечание: в скобках указаны кларковые содержания элементов в осадочных породах (Виноградов, 1962).

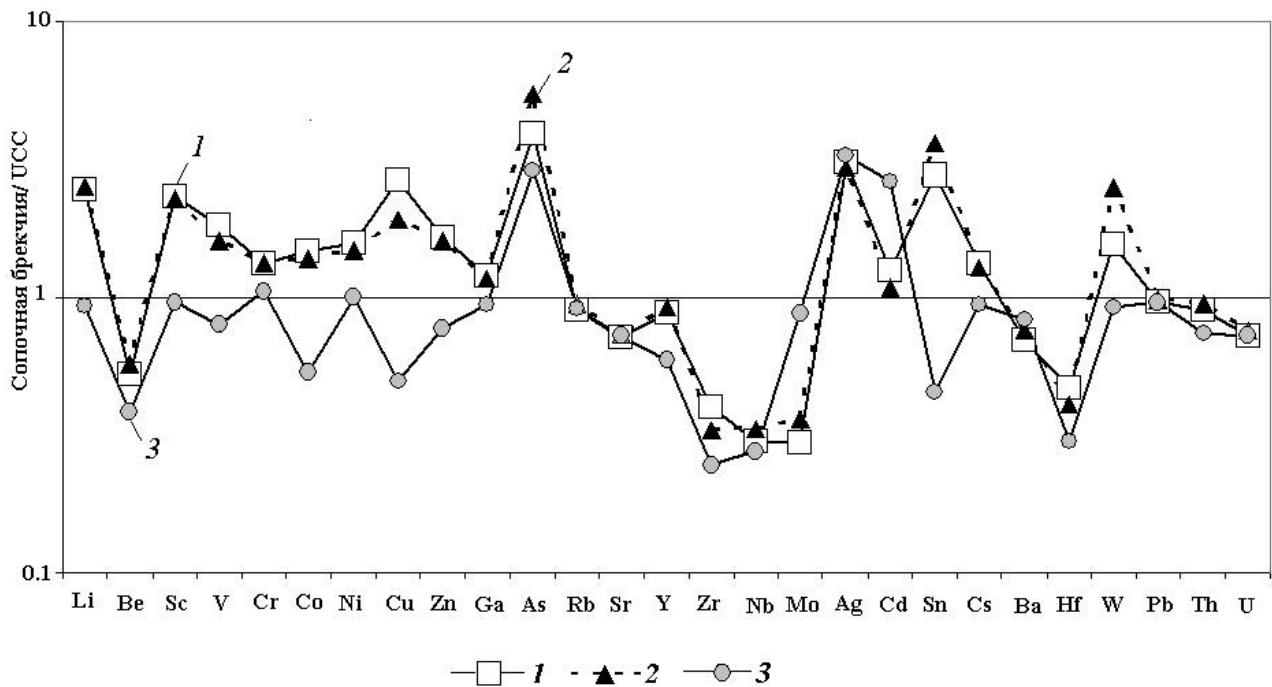


Рис. 3. Распределение средних содержаний микроэлементов в сопочной брекчии ЮСГВ, ПГВ и ДГС, нормированных на их содержания в УСС: 1 — в сопочной брекчии ЮСГВ; 2 — в сопочной брекчии ПГВ; 3 — в осадках ДГС.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СОВРЕМЕННОЙ СОПОЧНОЙ БРЕКЧИИ

Таблица 2. Содержание элементов в грязевулканической брекчии ЮСГВ, ПГВ и ДГС.

| Элемент | ЮСГВ, грифоны | | | | | | | | | | ПГВ, грифоны | | | | | ДГС | | | | | |
|---------|---------------|--------------|---------------|---------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | Ю-9 17_08 | Ю-9 17_08 | Ю-10 17_08 | Ю-22_01 | Н-к | А-1 | Е-21 | Е-22 | Е-23 | Е-24 | Е-25 | П2/2-01 | П-1-05 | П-2-05 | П-06 | Д-01 | Д-05 | Д-12-1 | Д-12-2 | Д-12-3 | Д-12-4 |
| Масс. % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0.37 | 0.36 | 0.36 | 0.37 | 0.36 | 0.35 | 0.36 | 0.35 | 0.35 | 0.36 | 0.35 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.37 | 0.22 | 0.26 | 0.27 | 0.27 | 0.20 | 0.31 |
| Al | 8.72 | 8.64 | 8.62 | 8.72 | 8.45 | 8.27 | 8.51 | 8.41 | 8.62 | 8.58 | 8.41 | 8.58 | 8.58 | 8.30 | 8.29 | 6.05 | 6.63 | 6.48 | 6.13 | 5.14 | 6.49 |
| Fe | 3.58 | 3.09 | 3.84 | 3.78 | 3.56 | 3.78 | 3.92 | 3.95 | 3.44 | 3.80 | 3.95 | 3.44 | 3.85 | 3.75 | 3.60 | 1.08 | 1.11 | 2.00 | 2.19 | 1.75 | 1.89 |
| Ca | 0.51 | 0.39 | 0.54 | 0.82 | 0.54 | 0.63 | 0.58 | 0.68 | 0.55 | 0.63 | 0.68 | 0.55 | 0.70 | 0.68 | 0.63 | 0.52 | 0.55 | 0.74 | 0.66 | 0.51 | 0.65 |
| Mg | 1.01 | 0.95 | 1.03 | 1.03 | 1.01 | 1.06 | 1.04 | 1.05 | 0.99 | 1.05 | 1.04 | 1.05 | 1.04 | 0.89 | 0.95 | 0.88 | 0.47 | 0.45 | 0.47 | 0.43 | 0.57 |
| K | 2.49 | 2.49 | 2.42 | 2.47 | 2.44 | 2.37 | 2.43 | 2.40 | 2.48 | 2.44 | 2.40 | 2.44 | 2.44 | 2.38 | 2.40 | 2.51 | 2.32 | 2.33 | 2.29 | 2.42 | 2.32 |
| Na | 1.93 | 1.97 | 1.89 | 2.05 | 1.96 | 2.15 | 2.01 | 2.00 | 2.24 | 2.18 | 2.00 | 2.24 | 2.14 | 1.94 | 1.90 | 2.03 | 2.03 | 2.15 | 2.08 | 1.67 | 1.94 |
| Mn | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| P | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| г/т | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | 52.54 | 49.91 | 50.28 | 65.13 | 53.94 | 51.96 | 51.69 | 50.03 | 54.70 | 53.15 | 53.03 | 54.24 | 55.87 | 54.35 | 57.73 | 17.98 | 22.03 | 20.80 | 19.90 | 17.40 | 23.70 |
| Be | 1.72 | 1.70 | 1.59 | 1.48 | 1.68 | 1.71 | 1.61 | 1.68 | 1.69 | 1.66 | 1.52 | 1.67 | 1.75 | 1.84 | 1.80 | 1.11 | 1.27 | 1.26 | 1.19 | 0.93 | 1.30 |
| Sc | 16.50 | 15.00 | 17.20 | 12.70 | 16.20 | 16.90 | 17.40 | 18.90 | 16.40 | 17.20 | 17.00 | 15.40 | 15.30 | 17.50 | 15.00 | 6.70 | 8.20 | 6.65 | 6.27 | 4.82 | 7.39 |
| V | 98.60 | 96.00 | 97.10 | 93.70 | 96.80 | 95.20 | 101.60 | 102.90 | 97.70 | 98.50 | 97.50 | 86.30 | 83.90 | 86.10 | 83.10 | 30.10 | 37.60 | 47.90 | 47.10 | 34.30 | 56.00 |
| Cr | 47.33 | 46.78 | 45.34 | 43.18 | 45.97 | 44.83 | 45.53 | 46.00 | 46.08 | 45.60 | 64.26 | 46.72 | 46.04 | 46.23 | 46.00 | 30.76 | 41.70 | 36.80 | 36.10 | 28.50 | 46.60 |
| Co | 18.40 | 15.10 | 17.30 | 16.00 | 17.20 | 16.50 | 16.60 | 17.40 | 17.50 | 16.90 | 16.80 | 15.80 | 16.00 | 16.00 | 15.80 | 7.30 | 9.00 | 5.38 | 4.98 | 4.60 | 5.54 |
| Ni | 28.90 | 25.80 | 28.30 | 27.30 | 29.70 | 31.50 | 29.20 | 31.40 | 28.80 | 30.50 | 33.90 | 26.60 | 27.70 | 28.50 | 26.30 | 17.80 | 20.90 | 17.70 | 18.30 | 16.40 | 20.00 |
| Cu | 38.50 | 40.50 | 36.50 | 36.60 | 37.70 | 38.80 | 36.60 | 37.30 | 38.10 | 35.80 | 35.50 | 27.30 | 27.30 | 27.70 | 26.50 | 6.30 | 6.30 | 8.90 | 6.52 | 6.40 | 7.96 |
| Zn | 85.70 | 87.10 | 85.80 | 70.70 | 83.00 | 98.90 | 83.40 | 83.00 | 80.20 | 82.70 | 87.10 | 85.80 | 83.30 | 83.20 | 81.50 | 35.40 | 32.70 | 42.50 | 43.60 | 37.20 | 49.20 |
| Ga | 16.99 | 17.38 | 16.25 | 15.77 | 16.97 | 16.27 | 16.43 | 16.07 | 16.92 | 16.36 | 16.52 | 16.09 | 16.22 | 15.75 | 16.79 | 10.63 | 11.77 | 14.80 | 14.50 | 11.10 | 15.60 |
| As | 7.72 | 7.34 | 8.06 | 6.06 | 8.16 | 8.07 | 8.03 | 7.62 | 8.54 | 8.50 | 9.01 | 10.16 | 10.95 | 10.73 | 11.50 | 4.32 | 4.20 | 5.49 | 7.35 | 5.73 | 7.40 |

Таблица 2. Окончание

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rb | 105 | 103 | 100 | 79 | 101 | 104 | 99 | 99 | 98 | 105 | 99 | 100 | 104 | 105 | 101 | 107 | 84 | 85 | 110 | 106 | 101 | 112 |
| Sr | 220 | 193 | 220 | 248 | 234 | 231 | 227 | 222 | 220 | 225 | 221 | 233 | 234 | 221 | 254 | 214 | 222 | 220 | 271 | 240 | 191 | 224 |
| Y | 19.00 | 18.10 | 18.90 | 10.70 | 20.20 | 19.20 | 19.10 | 20.00 | 20.30 | 18.70 | 19.10 | 18.80 | 19.10 | 18.00 | 19.90 | 18.50 | 11.40 | 13.20 | 12.00 | 12.50 | 9.95 | 13.80 |
| Zr | 93.83 | 90.06 | 91.06 | 86.70 | 91.86 | 123.48 | 88.17 | 90.52 | 90.67 | 90.67 | 91.02 | 87.13 | 78.07 | 71.07 | 77.65 | 81.65 | 42.79 | 52.03 | 66.70 | 67.70 | 45.10 | 74.40 |
| Nb | 8.08 | 7.99 | 7.62 | 7.50 | 7.67 | 7.95 | 7.67 | 7.57 | 7.56 | 7.82 | 7.63 | 7.53 | 8.55 | 8.51 | 8.47 | 8.86 | 5.40 | 6.40 | 7.98 | 8.15 | 6.01 | 8.98 |
| Mo | 0.38 | 0.39 | 0.42 | 0.33 | 0.45 | 0.36 | 0.42 | 0.70 | 0.51 | 0.57 | 0.39 | 0.50 | 0.43 | 0.49 | 0.69 | 0.40 | 0.71 | 1.03 | 1.11 | 1.47 | 1.22 | 1.78 |
| Ag | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.21 | 0.23 | 0.17 | 0.16 | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.16 | 0.15 | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 |
| Cd | 0.13 | 0.17 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.16 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.26 | 0.24 | 0.22 | 0.29 | 0.35 | 0.25 |
| Sn | 7.45 | 6.42 | 8.41 | 6.39 | 5.67 | 7.01 | 6.69 | 6.88 | 7.23 | 6.57 | 7.51 | 6.31 | 15.00 | 7.77 | 6.69 | 6.68 | 0.01 | 0.25 | 1.70 | 1.61 | 1.28 | 1.89 |
| Cs | 8.00 | 7.37 | 7.70 | 7.48 | 7.77 | 8.05 | 7.19 | 7.57 | 7.51 | 8.08 | 7.58 | 7.61 | 7.29 | 7.47 | 7.21 | 7.56 | 4.19 | 4.47 | 6.27 | 5.68 | 5.03 | 6.84 |
| Ba | 446 | 455 | 449 | 537 | 454 | 457 | 467 | 444 | 438 | 500 | 451 | 458 | 511 | 513 | 515 | 483 | 660 | 568 | 543 | 509 | 521 | 497 |
| La | 20.90 | 20.88 | 20.20 | 9.62 | 20.88 | 20.13 | 19.80 | 19.96 | 19.43 | 19.75 | 18.99 | 19.05 | 19.58 | 19.49 | 18.95 | 20.13 | 16.03 | 17.57 | 22.80 | 26.40 | 19.70 | 28.60 |
| Ce | 47.94 | 47.53 | 46.74 | 23.96 | 48.10 | 47.02 | 45.35 | 47.05 | 45.69 | 46.02 | 44.89 | 44.55 | 45.45 | 46.28 | 45.75 | 47.17 | 34.00 | 37.79 | 48.30 | 55.60 | 42.00 | 59.90 |
| Pr | 5.27 | 5.13 | 5.10 | 2.93 | 5.27 | 4.97 | 5.06 | 5.15 | 4.93 | 5.06 | 4.84 | 4.97 | 5.05 | 5.25 | 4.99 | 5.27 | 3.85 | 4.33 | 5.57 | 6.26 | 4.75 | 6.89 |
| Nd | 19.70 | 19.85 | 20.07 | 11.78 | 20.19 | 19.74 | 19.04 | 19.98 | 19.62 | 19.21 | 18.96 | 19.33 | 20.02 | 20.88 | 20.45 | 20.77 | 14.79 | 16.97 | 20.10 | 22.60 | 17.60 | 24.90 |
| Sm | 3.90 | 3.83 | 3.85 | 2.47 | 3.84 | 3.70 | 3.68 | 3.93 | 3.98 | 3.74 | 3.74 | 3.72 | 3.89 | 4.13 | 3.93 | 4.10 | 2.66 | 2.93 | 3.84 | 4.43 | 3.29 | 4.77 |
| Eu | 0.80 | 0.73 | 0.80 | 0.50 | 0.81 | 0.81 | 0.79 | 0.82 | 0.81 | 0.79 | 0.79 | 0.78 | 0.83 | 0.83 | 0.81 | 0.84 | 0.63 | 0.69 | 0.91 | 0.92 | 0.72 | 0.96 |
| Gd | 3.86 | 3.65 | 3.79 | 2.43 | 3.99 | 3.70 | 3.74 | 3.92 | 3.88 | 3.73 | 3.63 | 3.72 | 4.08 | 4.03 | 3.92 | 4.11 | 2.54 | 2.96 | 3.68 | 4.10 | 3.19 | 4.43 |
| Tb | 0.50 | 0.50 | 0.54 | 0.34 | 0.54 | 0.52 | 0.51 | 0.56 | 0.54 | 0.51 | 0.50 | 0.55 | 0.55 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.33 | 0.40 | 0.50 | 0.54 | 0.43 | 0.59 |
| Dy | 2.97 | 2.96 | 3.03 | 1.95 | 3.19 | 3.02 | 3.08 | 3.07 | 2.96 | 2.90 | 3.03 | 3.08 | 2.99 | 2.95 | 3.07 | 3.11 | 1.85 | 2.07 | 2.68 | 2.84 | 2.26 | 3.15 |
| Ho | 0.58 | 0.55 | 0.57 | 0.38 | 0.61 | 0.60 | 0.59 | 0.61 | 0.59 | 0.58 | 0.57 | 0.58 | 0.54 | 0.56 | 0.60 | 0.57 | 0.35 | 0.41 | 0.53 | 0.57 | 0.44 | 0.61 |
| Er | 1.76 | 1.79 | 1.90 | 1.18 | 1.91 | 2.03 | 1.77 | 1.76 | 1.83 | 1.80 | 1.82 | 1.75 | 1.68 | 1.66 | 1.70 | 1.65 | 1.06 | 1.18 | 1.56 | 1.60 | 1.28 | 1.77 |
| Tm | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.16 | 0.25 | 0.24 | 0.26 | 0.25 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.24 | 0.24 | 0.22 | 0.23 | 0.25 | 0.14 | 0.15 | 0.23 | 0.23 | 0.19 | 0.26 |
| Yb | 2.55 | 2.53 | 2.61 | 1.95 | 2.68 | 2.54 | 2.51 | 2.66 | 2.76 | 2.51 | 2.63 | 2.56 | 2.51 | 2.33 | 2.65 | 2.34 | 1.29 | 1.4 | 1.51 | 1.53 | 1.23 | 1.68 |
| Lu | 0.28 | 0.27 | 0.25 | 0.17 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.27 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.24 | 0.25 | 0.21 | 0.22 | 0.24 | 0.15 | 0.15 | 0.23 | 0.22 | 0.18 | 0.24 |
| Hf | 2.70 | 2.71 | 2.81 | 2.48 | 2.79 | 2.73 | 2.63 | 2.74 | 2.64 | 2.63 | 2.57 | 2.63 | 2.35 | 2.29 | 2.36 | 2.44 | 1.40 | 1.50 | 1.81 | 2.06 | 1.47 | 2.09 |
| Ta | 0.53 | 0.52 | 0.51 | 0.50 | 0.51 | 0.52 | 0.53 | 0.52 | 0.50 | 0.52 | 0.51 | 0.48 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.62 | 0.32 | 0.41 | 0.65 | 0.68 | 0.50 | 0.85 |
| W | 2.32 | 1.98 | 2.28 | 1.96 | 2.26 | 2.55 | 1.72 | 2.27 | 2.19 | 2.53 | 2.28 | 2.36 | 3.23 | 3.60 | 3.50 | 3.57 | 0.97 | 1.25 | 1.38 | 1.45 | 0.98 | 1.69 |
| Pb | 16.06 | 16.46 | 15.84 | 13.77 | 16.63 | 17.01 | 17.05 | 15.86 | 15.91 | 16.19 | 18.49 | 16.57 | 15.75 | 17.14 | 17.00 | 16.56 | 10.24 | 9.44 | 20.70 | 19.60 | 18.40 | 19.00 |
| Th | 9.62 | 9.83 | 9.47 | 7.31 | 9.62 | 9.51 | 9.37 | 9.46 | 9.15 | 9.41 | 9.26 | 9.22 | 9.79 | 9.64 | 9.60 | 9.99 | 5.10 | 6.05 | 7.99 | 9.29 | 6.27 | 11.00 |
| U | 1.86 | 2.04 | 1.78 | 1.55 | 1.88 | 1.78 | 1.81 | 1.81 | 1.79 | 1.86 | 1.79 | 1.85 | 1.92 | 1.82 | 1.87 | 1.91 | 1.24 | 1.44 | 1.98 | 2.08 | 1.60 | 2.49 |
| Сумма РЗЭ | 111.3 | 110.4 | 109.7 | 59.8 | 112.5 | 109.3 | 106.4 | 110.0 | 107.5 | 107.1 | 104.9 | 105.1 | 107.7 | 109.4 | 107.8 | 111.1 | 79.7 | 89.0 | 112.4 | 127.8 | 97.5 | 138.7 |
| La _N /Yb _N | 5.53 | 5.56 | 5.22 | 3.33 | 5.25 | 5.34 | 5.32 | 5.06 | 4.75 | 5.31 | 4.87 | 5.02 | 5.26 | 5.64 | 4.82 | 5.80 | 8.38 | 8.46 | 10.18 | 11.63 | 10.80 | 11.48 |
| Gd _N /Yb _N | 1.22 | 1.16 | 1.17 | 0.74 | 1.01 | 1.18 | 1.20 | 1.19 | 1.13 | 1.20 | 1.11 | 1.11 | 1.31 | 1.40 | 1.19 | 1.42 | 1.59 | 1.71 | 1.97 | 2.16 | 2.09 | 2.13 |
| Eu/Eu* | 0.62 | 0.59 | 0.64 | 0.62 | 0.63 | 0.66 | 0.65 | 0.64 | 0.62 | 0.64 | 0.65 | 0.64 | 0.64 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.73 | 0.71 | 0.73 | 0.65 | 0.67 | 0.63 |
| Ce/Ce* | 1.07 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.10 | 1.06 | 1.09 | 1.10 | 1.08 | 1.10 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.11 | 1.08 | 1.01 | 1.01 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.00 |

Примечание: примененные аббревиатуры раскрыты см. в тексте.

Таблица 3. Химический состав аргиллитов быковской свиты (Мельников, 1989) и сопочной брекчии ЮСГВ и ПГВ.

| Компонент | Быковская свита | | ЮСГВ | | | | | | | ПГВ |
|--------------------------------|-----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | Образец 7310 | Образец 7312 | Н-к | А-1 | Е-24 | Е-21 | Е-23 | Е-22 | Е-25 | П-2-05 |
| SiO ₂ | 64.61 | 71.38 | 61.90 | 61.93 | 60.47 | 61.20 | 61.39 | 61.38 | 60.73 | 62.01 |
| TiO ₂ | 0.21 | 0.52 | 0.61 | 0.58 | 0.60 | 0.60 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 |
| Al ₂ O ₃ | 14.12 | 13.48 | 15.97 | 15.64 | 16.24 | 16.08 | 16.29 | 15.90 | 16.22 | 15.38 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.73 | 1.97 | 5.09 | 5.40 | 5.44 | 5.61 | 4.93 | 5.65 | 5.50 | 6.57 |
| MnO | 0.07 | 2.53 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.04 |
| MgO | 2.53 | 0.79 | 1.67 | 1.75 | 1.74 | 1.73 | 1.64 | 1.74 | 1.73 | 1.58 |
| CaO | 2.75 | 0.55 | 0.75 | 0.89 | 0.88 | 0.80 | 0.76 | 0.95 | 0.98 | 0.89 |
| Na ₂ O | 3.77 | 0.39 | 2.64 | 2.90 | 2.94 | 2.71 | 3.02 | 2.69 | 2.88 | 2.56 |
| K ₂ O | 6.02 | 5.25 | 2.94 | 2.86 | 2.94 | 2.93 | 2.98 | 2.88 | 2.95 | 2.81 |
| P ₂ O ₅ | 0.36 | 0.01 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.13 |

Примечание: примененные аббревиатуры см. в тексте.

Сумма РЗЭ в пробах сопочной брекчии (рис. 4), отобранных из пассивных грифонов ЮСГВ варьирует от 104.9 до 112.5 г/т, в пробах из ПГВ – 107.7-111.1 г/т (сумма РЗЭ в NASC – 172.6 г/т, в УСС – 146.37 г/т, в андезите – 95.98 г/т (Дубинин, 2006). При активизации грифона содержание РЗЭ уменьшается: минимальное значение для пробы Ю-10/17.08 (59.83 г/т), отобранной из активного грифона (рис. 1, точка 10). В пробах с ДГС сумма РЗЭ варьирует от 79.66 до 89.02 г/т в пробах 2001 и 2005 гг., в пробах 2012 г. 97.46-138.74 г/т. Изменение содержания РЗЭ, возможно, связано с условиями отбора проб: в 2001 и 2005 гг. приливная вода не доходила до мест отбора проб, в 2012 г. зона прилива значительно расширилась и геотермальное поле было залито морской водой.

Европиевая аномалия для проб с ЮСГВ, ПГВ и ДГС – отрицательная; для ЮСГВ величины Eu/Eu^* 0.59-0.66, для ПГВ – 0.62-0.64, для ДГС – в диапазоне 0.63-0.73. Минимальное значение величины Eu/Eu^* (0.59) отмечено в пробе Ю-9/17.08 при активизации грифона Ю-9.

Цериевая аномалия (Ce/Ce^*) в наиболее общем случае используется как индикатор обстановок осадкообразования (Маслов и др., 2010). Для проб с ЮСГВ, ПГВ и ДГС значения Ce/Ce^* от 1.00 до 1.11, и такие величины характерны для окраинно-континентальных (шельфовых) седиментационных обстановок.

Отношение La_N/Yb_N определяет общий облик кривых и позволяет говорить о составе питающих комплексов пород (Маслов и др., 2010). Значения La_N/Yb_N в пробах из пассивных грифонов ЮСГВ изменяются от 4.75 до 5.56 и для образцов сопочной брекчии из ПГВ – в интервале от 5.26 до 5.80. Такие значения La_N/Yb_N ближе всего к величинам La_N/Yb_N в андезитах (Рассказов и др., 2005). В активном грифоне Ю-10/17.08 величина La_N/Yb_N уменьшается до 3.33, и можно предположить, что при активизации идет подток вещества

более основного состава, например, базальтового (Рассказов и др. 2005). Подтверждением этому может служить факт наличия в данном районе даек диабазов, внедренных по Центрально-Сахалинскому разлому (Аверьев, 1957). В пробах с ДГС отношение La_N/Yb_N варьирует от 8.46 до 11.63, причем происходит увеличение отношения La_N/Yb_N для образцов, отобранных в 2012 году. В данном случае, очевидно, работает механизм накопления легких лантаноидов, характерный для морских осадков, что связано с существенно более высокими скоростями миграции для растворимых комплексных соединений тяжелых РЗЭ по сравнению с таковыми для соединений легких РЗЭ (Варшал и др., 1979).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ геохимических особенностей (K_K , титановый модуль Страхова, модуль Бострема, величина отношения Zr/Hf , нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ, отношения La_N/Yb_N , Eu/Eu^* , Ce/Ce^*) проб грязевулканической брекчии из ЮСГВ и ПГВ и ила с ДГС позволяет сделать следующие выводы.

По содержанию микроэлементов грязевулканическая брекчия ЮСГВ и ПГВ подобны, и значительная часть элементов – примесей имеет кларки концентрации $(1.3-4.2) \times UCC$. Для Li, Sc, Cu, Ag, Sn значения K_K больше 2.0, для As K_K превышает 3.0. Повышенные содержания Li и As, по-видимому, обусловлены их поступлением из глубинного источника вместе с флюидом.

Все проанализированные пробы характеризуются отрицательной европиевой аномалией (от 0.59 до 0.66). Цериевая аномалия для образцов с ЮСГВ и ПГВ слабая положительная ($Ce/Ce^* = 1.06-1.11$). Значения La_N/Yb_N в пробах из пассивных грифонов ЮСГВ и ПГВ варьируют в интервале от 4.75 до 5.80. При активизации грифона отношение La_N/Yb_N уменьшается до 3.33. Увели-

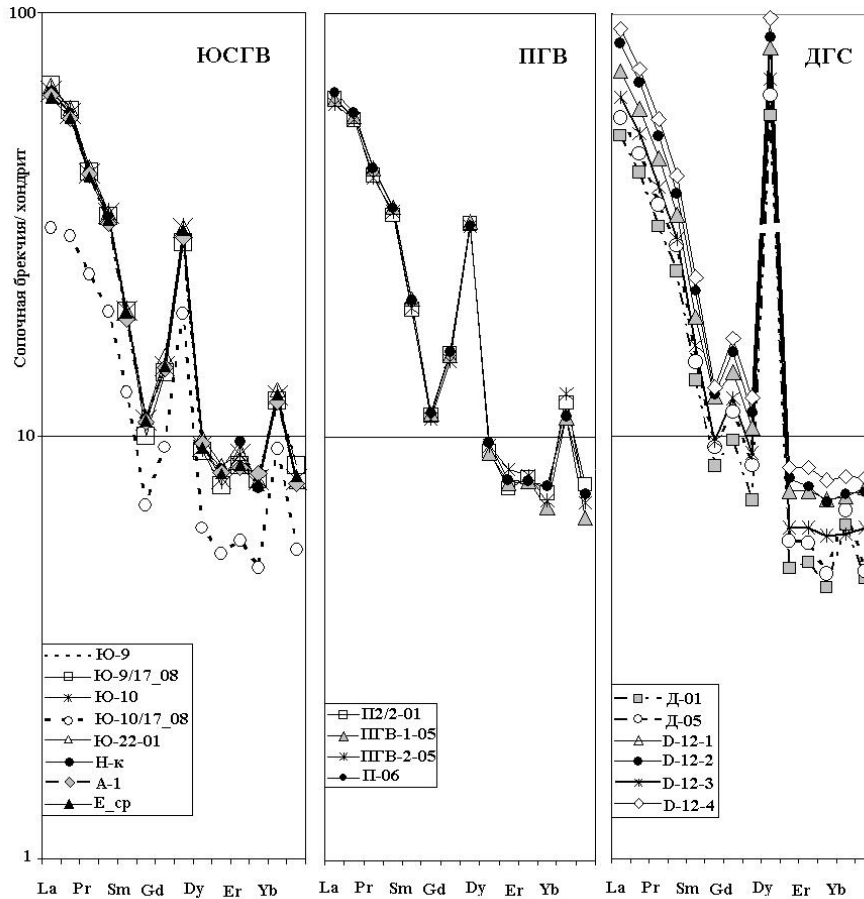


Рис. 4. Содержания РЗЭ в пробах с ЮСГВ, ПГВ и ДГС, нормализованные на состав хондрита: Н-к – грифон Напарник, проба Ю-9/17.08 из грифона 9 (рис. 1), проба Ю-10/17.08. из грифона 10 (рис. 1).

чение доли тяжелых лантаноидов, уменьшение величины Eu/Eu^* при активизации грифона указывают на подток эндогенного взвешенного материала и флюидной фазы.

Значения модуля Страхова (10-13), алюминиевого модуля (0.64-0.74), величины отношения Zr/Hf (31-45) свидетельствуют об отсутствии примеси эксгалативного материала, но параметр Eu/Sm (0.51-0.58) характеризует проницаемость коры на данных участках как высокую (Маслов и др., 2010).

Пробы ила с Дагинской геотермальной системы обеднены микроэлементами по сравнению с пробами с ЮСГВ и ПГВ, и величины $C_{образца}/C_{УСС}$ для основной массы элементов варьируют от 0.7 до 1.3. Геохимические особенности проб с ДГС имеют характеристики, типичные для большинства приконтинентальных терригенных образований: $La_N/Yb_N = 8.38-11.63$, $Eu/Eu^* = 0.63-0.73$, $Gd_N/Yb_N = 1.6-2.01$. При этом на концентрирование в осадках As и Ag, очевидно, оказывает влияние активный Гаромайский разлом и связанные с ним естественные выходы термогенного метана. Параметр Eu/Sm (0.58-0.68) свидетельствует о высокой проницаемости коры на данном участке для восходящих флюидов.

Полученные данные освещают дополни-

тельные, качественные характеристики зон проницаемости Хоккайдо-Сахалинской складчатой области.

Авторы признательны рецензентам за ценные конструктивные рекомендации, благодаря которым статья была значительно улучшена. Авторы благодарят к.г.-м.н. Рашидова В.А. за сотрудничество при подготовке статьи к печати. Работа поддержана грантами РФФИ 14-05-00294 и 13-05-93000, а также ДВО РАН 12-III-A-07-139 и 14-III-Д-07-039.

Список литературы

- Аверьев В.В. Углекислые мышьяковистые воды на Южном Сахалине. // Бюллетень общества исп. природы. Отдел геологии. 1957. Т. XXXII (3). С. 143-149.
- Алиев А.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810-2007 гг.). Баку: Nafta-Press, 2009. 109 с.
- Астахов А.С., Колесов Г.М., Дударев О.В. и др. Благородные металлы в донных осадках чукотского моря. // Геохимия. 2010. № 12. С. 1289-1301.
- Астахов А.С., Сергеев К.Ф., Мельников О.А. и др. Динамика процессов дефлюидизации Цен-

- трально-Сахалинского глубинного разлома при сейсмической активизации (по результатам мониторинга Южно-Сахалинского грязевого вулкана в июле – августе 2001 г.). // ДАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 223-228.
- Бутузова Г.Ю.* Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. М.: ГЕОС, 1998. 312 с.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. и др.* Комплексообразование серебра с гумусовыми кислотами и геохимическая роль этого процесса. // Геохимия. 1994. № 8-9. С. 1287-1294.
- Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Сироткина И.О. и др.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598-607.
- Виноградов А.П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. // Геохимия. 1962. №7. С. 555-571.
- Геология СССР. Т. 33. Остров Сахалин. / Под ред. Сидоренко А.В. М.: Недра, 1970. 464 с.
- Готтих Р.П., Лукин А.Е., Писоцкий Б.И.* Парагенезис самородных элементов, инертметаллидов и нафтидов в глубокозалегающих горизонтах осадочного чехла Днепровского грабена. // ДАН. 2009. Т. 428. № 3. С. 376–381.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И.* Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью. // ДАН. 2011. Т. 440. № 2. С. 256-261.
- Лихт Ф.Р.* Продолжение япономорского линеймента в геоморфологическом пространстве ТПП. В кн. Проблемы морфотектоники западно-тихоокеанской переходной зоны. / Отв. ред. к.г.н. Б.А. Казанский. Владивосток: Дальнаука, 2001. С. 144-146.
- Лободенко И.Ю.* Голоценовые тектонические нарушения (палеосейсмодислокации) в зонах Хоккайдо-Сахалинского и Центрально-Сахалинского разломов. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва, 2010. 22 с.
- Маслов А.В., Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л. и др.* Систематика редкоземельных элементов и элементов платиновой группы в тонкозернистых терригенных породах средней и верхней юры Шаимского нефтегазового района (Западная Сибирь). // Литосфера. 2010. № 2. С. 3-24.
- Мельников О.А.* Структура и геодинамика Хоккайдо-Сахалинской складчатой области. М. Наука, 1987. 93 с.
- Мельников О.А.* О динамике и природе Пугачевской группы газоводокластитовых («грязевых») вулканов на Сахалине по данным визуальных наблюдений и орогидрографии. // Вулканология и сейсмология. 2011. № 6. С. 47-59.
- Мельников О.А., Ершов В.В., Ким Чун Ун и др.* О динамике грифонной деятельности газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов и ее связи с сейсмичностью на примере Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин) // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 5. С. 25-41.
- Мельников О.А., Ильев А.Я.* О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине. // Тихоокеанская геология. 1989. № 3. С. 42-48.
- Орешкин В.Н., Гордеев В.В.* Геохимия кадмия и свинца во взвеси рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей. // Геохимия. 1983. № 4. С. 603-613.
- Перевозчиков Г.В.* Поле водорода на месторождении Газли по данным геохимических исследований в нефтегазоносном регионе средней Азии. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т.7. №1. С. 1-12.
- Рассказов С.В., Мельников О.А., Рыбин А.А. и др.* Пространственная смена глубинных источников кайнозойских вулканических пород западного побережья Южного Сахалина. // Тихоокеанская геология. 2005. Т. 24. № 2. С. 10-32.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. и др.* Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о. Сахалин. // Вестник ДВО РАН. 2008. №4. С. 58-65.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И.* Поведение РЗЭ, циркония и гафния в осадках и конкрециях Транстихоокеанского профиля. // Геохимия. 1995. № 7. С. 985-997.
- Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л.* Систематика элементов – примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско – Таманской области (по данным ICP-MS). // Литосфера. 2011. № 5. С. 117-123.
- Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., и др.* Микроэлементная характеристика сырых нефтей Вогулкинского и Тюменского резервуаров нефтегазового района: сопоставление. // Литосфера. 2012. № 2. С. 141–151.
- Холодов В.Н.* Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 3. С. 227-241.
- Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И.* Изотопно-газогеохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря. // Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. 2012. № 2. Вып 20. С. 100-113.
- Шнюков Е.В., Гнатенко П.И., Нестеровский В.А. и др.* Грязевой вулканизм Керченско-Таман-

- ского региона. Киев: Наукова думка, 1992. 200 с.
- Якубов А.А., Гигорьянц Б.И., Алиев А.А. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: Элм, 1980. 165 с.
- Яницкий И.Н. Гелиевая съемка. М.: Недра, 1979. 92 с.
- Kopf A.J. Significance of mud volcanism. // *Rev. Geophys.* 2002. V. 40. № 2. P. 2-1 – 2-52.
- Liu Chia-Chuan, Jyoti Prakash Maity, Jean Jiin-Shuh et al. The geochemical characteristics of the mud liquids in the Wushanting and Hsiaokunshui Mud Volcano region in southern Taiwan: Implications of humic substances for binding and mobilization of arsenic. // *Journal of Geochemical Exploration.* 2013. V. 128. P. 62-71.
- Luckge A., Kastner M., Littke R., Cramer B. Hydrocarbon gas in the Costa Rica subduction zone: primary composition and post-genetic alteration. // *Organic Geochemistry.* 2002. V. 33. № 8. P. 933-943.
- Wedepohl K. H. The composition of the continental crust. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1995. V. 59. №7. P. 1217-1232.

ELEMENTS-ADMIXTURES IN THE MODERN MUD BRECCIAS ON THE MUD VOLCANOES IN SAKHALIN ISLAND

A.V. Sorochinskaya, R.B. Shakirov, A.L. Venikova, N.L. Pestrikova

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute of the Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (POI FEB RAS)

The paper describes the features of admixture-element distribution in the samples from mud volcano breccias of Yuzhno-Sakhalinskiy (YSMV), Pugachevsky (PMV) mud volcanoes and Dagi geothermal system (DGS) in Sakhalin Island. The samples from breccias of YSMV and PMV based on content of microelements are similar to each other, and main volume of admixture-elements has the clark concentrations $(1.3-5.8) \times UCC$. Increased concentrations of the Li and As, K_k 2.96-5.75 were revealed in mud volcanoes. The mud samples from DGS show a low content of microelements and C_{sample}/C_{UCC} value for most elements is $0.7-1.3 \times UCC$, but show increased value for As (2.1-3.7). The europium negative anomaly (0.59-0.73) was revealed for all samples from mud volcanoes, anomaly of cerium is either absent or is weakly positive. La_N/Yb_N value is 3.33-5.80 in the samples from YSMV, PMV, and the value in the pulp from Dagi geothermal system is 8.38-11.63. Obtained data are an important informational contribution for solution of such questions as deep fluid genesis and naftidogenesis. Analyses of the geochemical parameters (K_k , Strakhov and Bostrem modules, rare earth spectrums, Eu/Eu^* , Ce/Ce^* , Zr/Hf) show similarity of the YSMV and PMV mud breccias. Samples from DGS indicates similarity to continental terrigenous formations influenced by active deep fault and affected by methane venting.

Keywords: Sakhalin, mud volcano, geothermal system, hydrocarbons, elements-admixtures.