

УДК 551.21 + 550.4 + 553.98

DOI 10.23683/0321-3005-2019-2-41-46

## ГАЗОГЕОХИМИЯ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ В СВЯЗИ С ПРОГНОЗОМ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ЗЕМНЫХ НЕДР

© 2019 г. Д.Д. Бондаренко<sup>1</sup>, В.В. Ершов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения РАН, Южно-Сахалинск, Россия

## GAS GEOCHEMISTRY OF MUD VOLCANOES AND ITS RELATION WITH OIL AND GAS PROSPECTING

D.D. Bondarenko<sup>1</sup>, V.V. Ershov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

Бондаренко Дарья Денисовна – младший научный сотрудник, Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения РАН, ул. Науки, 1б, г. Южно-Сахалинск, 693022, Россия, e-mail: bondarenko\_dasha@mail.ru

Daria D. Bondarenko – Junior Researcher, Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Nauki St., 1b, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia, e-mail: bondarenko\_dasha@mail.ru

Ершов Валерий Валерьевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения РАН, ул. Науки, 1б, г. Южно-Сахалинск, 693022, Россия, e-mail: valery\_ershov@mail.ru

Valery V. Ershov - Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher, Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Nauki St., 1b, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia, e-mail: valery\_ershov@mail.ru

Представлены результаты обобщения и анализа общемировых данных об изотопном и химическом составе газов наземных грязевых вулканов. В большинстве случаев в составе грязевулканических газов преобладает метан, средняя концентрация которого составляет около 92,5 об. %. При этом концентрации тяжелых гомологов метана довольно низкие, т.е. грязевулканические газы являются сухими. Почти три четверти всех газовых проб имеют концентрацию этана меньше 0,5 об. %. Для определения генезиса грязевулканических газов были использованы данные об изотопном составе углерода и водорода в метане. В большинстве грязевых вулканов метан имеет термогенное происхождение. Изотопный состав углерода в метане находится главным образом в интервале от –60 до –25 ‰ PDB. При этом газы значительной части грязевых вулканов соответствуют поздним стадиям катагенеза. Полученные нами результаты подтверждают, что грязевой вулканизм можно рассматривать как прямой признак нефтегазоносности земных недр.

**Ключевые слова:** газогеохимия, грязевые вулканы, нефтегазоносность, стабильные изотопы, генезис, катагенез.

In this paper, we present the results of generalization and analysis of worldwide data on the isotope and chemical composition of gases from terrestrial mud volcanoes. In most cases, methane predominates in mud volcanic gases. The average concentration of methane is about 92.5 vol. %. The concentrations of heavy methane homologues are enough low, i.e. mud volcanic gases are dry. Nearly three-quarters of gas samples show the ethane concentration of less than 0.5 vol. %. We used data on the isotopic composition of carbon and hydrogen in methane to determine the genesis of mud volcanic gases. Methane is thermogenic origin in most mud volcanoes. The carbon isotopic composition of methane shows mainly the range from -60 to -25 ‰ PDB. We also see that the gases of many mud volcanoes correspond to the late stages of catagenesis. The results of our researches verify that mud volcanism is an indicator of the oil and gas prospects.

**Keywords:** gas geochemistry, mud volcanoes, oil and gas prospecting, stable isotopes, genesis, catagenesis.

Грязевой вулканизм является одним из наиболее ярких проявлений фокусированной разгрузки углеводородных флюидов. Изучение грязевого вулканизма важно для прогноза и поисков месторождений нефти и газа. Известно, что во многих крупных нефтегазоносных бассейнах широко распространены грязевые вулканы [1]. В частности, хорошо известен грязевой вулкан Локбатан (Азербайджан),

располагающийся непосредственно на крупном месторождении нефти и газа, которое было разбурено в 30-х гг. XX в. и эксплуатируется до сих пор. Предполагается, что указанная связь имеет не только пространственный, но и генетический характер. Вероятно, формирование очагов грязевого вулканизма происходит в результате тех же процессов генерации, аккумуляции и миграции газа, которые проду-

цируют и скопления углеводородов. В грязевых вулканах на поверхность выносятся большое количество подземных флюидов, по составу которых можно судить о возможных залежах углеводородов, наличии нефтегазоматеринских горизонтов.

Вопрос о связи грязевого вулканизма и нефтегазоносности подробно рассматривался в работе [2], где отмечается схожесть составов продуктов грязевулканической деятельности и пластовых флюидов месторождений. При этом и месторождения, и грязевые вулканы увязываются с неогеновыми, палеогеновыми и меловыми осадочными толщами. В этой же работе по итогам анализа обширных геолого-геохимических данных, собранных из разных регионов бывшего СССР, сделан вывод о том, что зоны развития грязевых вулканов являются благоприятными в отношении поисков нефти и газа.

Положительная оценка перспектив нефтегазоносности регионов развития грязевых вулканов дана и в работе [3]. Эта оценка основана на эмиссии огромного количества углеводородных газов грязевыми вулканами, приуроченности вулканов к положительным структурным элементам (антиклинальным складкам), наличии нефтегазонасыщенных и сингенетичных битуминозных пород в твердых выбросах. Поскольку грязевые вулканы приурочены к областям длительного и интенсивного погружения в мезозойско-кайнозойское время, то можно прогнозировать нефтегазоносность глубокозалегающих слоев (до глубин 10 км). Отмечается, что, несмотря на существенные различия грязевых вулканов по морфологии и характеру деятельности, в них при извержениях ни разу не наблюдались нефтяные струи. Это свидетельствует об отсутствии связи выводных каналов грязевых вулканов с залежами нефти.

В работе [4] рассмотрен грязевой вулканизм Северо-Западного Кавказа и высказана гипотеза о том, что грязевые вулканы и глинисто-диапировые образования являются здесь одним из важных условий процесса формирования месторождений нефти и газа. Грязевой вулканизм рассматривается как одно из проявлений деформационного процесса, развивающегося под действием тектонических сил. Деформация майкопских отложений, насыщенных органическим веществом, приводит к активации процессов генерации углеводородов, которые затем могут мигрировать по разрывным каналам грязевых вулканов.

Похожие идеи высказываются и в работе [5]. Предполагается, что в условиях быстропогружающегося осадочного бассейна формируются многоэтажные слоистые отложения (по мере заполнения бассейна). При этом накопленные на значительной глубине майкопские глинистые образования с точки зрения механики можно рассматривать как легкую

жидкость, обладающую неньютоновскими свойствами. В результате явления Рэлея – Тейлора (по причине гравитационной неустойчивости) возникает конвективное движение и жидкость формирует интрузии (процесс продолжается и в настоящее время) в вышележащую среду. Эта жидкость, содержащая углеводороды, заполняет пористые зоны газом, нефтью и водой. Процесс продолжается до тех пор, пока давление, нагнетающее жидкость в поровое пространство, остается выше геостатического давления.

Таким образом, грязевые вулканы могут служить индикаторами промышленных месторождений нефти и газа в земных недрах. Они могут либо сопутствовать процессам образования залежей нефти и газа, либо напрямую участвовать в них. Корни грязевых вулканов пересекают мощную толщу осадочных пород, в том числе и все заключенные в ней водоносные, газоносные и нефтеносные горизонты. В подводящий канал вулкана как в естественную область разгрузки поступают пластовые флюиды из этих горизонтов, которые затем поднимаются к земной поверхности. В связи с этим интерес представляют газогеохимические аспекты деятельности грязевых вулканов. Изучение грязевулканических газов позволяет пролить свет на источники и генезис этих газов, пути и способы их миграции, оценить перспективы нефтегазоносности еще не вскрытых бурением отложений.

История газогеохимических исследований грязевых вулканов насчитывает уже много десятков лет, и время от времени предпринимаются попытки обобщения данных. В работе [6] был выполнен анализ данных о химическом составе газов грязевых вулканов Кавказа и Крыма. Были выделены две газоносные провинции: 1) провинция Юго-Восточного Кавказа, в газах которой доминирует метан (в среднем 92,5 об. %), азот преобладает над углекислотой, сравнительно высокое содержание тяжелых углеводородов (в среднем 0,7 об. %); 2) провинция Северо-Западного Кавказа и Крыма, в газах которой содержится меньшее количество метана и тяжелых углеводородов, а углекислота преобладает над азотом.

В работе [7] были обобщены данные об изотопном и химическом составе газов из всех основных грязевулканических областей СССР (126 проб из более 100 вулканов). Отмечается, что большинство грязевых вулканов характеризуется сухими (с низким содержанием тяжелых углеводородов) метановыми газами. По изотопному составу углерода и водорода в метане грязевулканические газы близки к газам нефтяных и газовых месторождений. В то же время для многих вулканов характерна изотопно «ультратяжелая» углекислота – значения  $\delta^{13}\text{C}$  от +8

до +20 ‰ PDB. На основании этого сделан вывод о связи газов грязевых вулканов с продуктами глубинной дегазации Земли.

Первое обобщение общемировых газогеохимических данных выполнено в работах [8, 9], где были собраны сведения об около 230 газовых пробах из более 140 наземных грязевых вулканов. Для анализа привлекались также данные по газопроявлениям (сипам) и пластовым газам из разных стран, включая регионы развития грязевого вулканизма.

За прошедшие годы появилось много новых данных об изотопном и химическом составе грязевулканических газов. В связи с этим нами была составлена обновленная база данных, включающая около 700 проб из более 270 наземных грязевых вулканов [10]. Эта база охватывает грязевые вулканы США, Тринидада, Италии, Румынии, Керченского и Таманского полуостровов, Азербайджана, Грузии, Туркменистана, острова Сахалин, Индии, Китая, Японии, Тайваня и Папуа – Новой Гвинеи. Отметим, что полученная база данных существенно неоднородна – выборки для каждого газогеохимического показателя имеют разный объем. Например, измерения концентрации метана имеются для более 650 проб, концентрации этана – для более 330 проб, а концентрации кислорода – только для около 150 проб.

Основными компонентами грязевулканических газов являются метан, углекислый газ и азот. В большинстве случаев в составе газов преобладает метан – почти для 79 % всех проб его содержание составляет от 80 до 100 об. % (рис. 1).

Однако встречаются также грязевые вулканы, в газах которых преобладает углекислый газ (более 50 об. %). К ним относятся некоторые итальянские, тайваньские, калифорнийские, сахалинские и керченские вулканы. Известен также совсем необычный грязевой вулкан Номород (Румыния), в газах которого преобладает азот – содержание 90–93 об. % [11]. Для большинства остальных вулканов концентрация азота не превышает 20 об. %. Содержание тяжелых гомологов метана, как правило, невысокое: около 72 % всех газовых проб имеют концентрацию этана меньше 0,5 об. %, а концентрация этана больше 4 об. % наблюдается только в 8 % всех проб. От-

метим, что у большинства грязевых вулканов доминирует какая-то одна газовая компонента –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2$ . Практически отсутствуют вулканы, где эти газовые компоненты присутствовали бы одновременно в более-менее равных пропорциях.

Важной проблемой является генетическая типизация газов, выделяющихся из грязевых вулканов. Для этого традиционно используются данные о содержании стабильных изотопов в различных компонентах грязевулканических газов. Около 92 % всех газовых проб имеют значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана от –60 до –25 ‰ PDB. Такой изотопный состав углерода соответствует метану термогенного происхождения. При этом в интервале от –40 до –25 ‰ PDB находится около 25 % проб. Около 3 % всех проб содержат микробиальный метан (от –75 до –60 ‰ PDB). Около 5 % всех проб содержат изотопно тяжелый метан (больше –25 ‰ PDB), который можно трактовать как абиогенный.

Изотопный состав углерода углекислого газа тоже свидетельствует о большом вкладе органического вещества в генерацию грязевулканических газов. Около 34 % всех проб имеют значения  $\delta^{13}\text{C}$  больше +5 ‰ PDB, что соответствует углекислому газу, который образуется при анаэробной биодегградации нефти. Около 18 % проб соответствуют процессу декарбоксилирования керогена (от –25

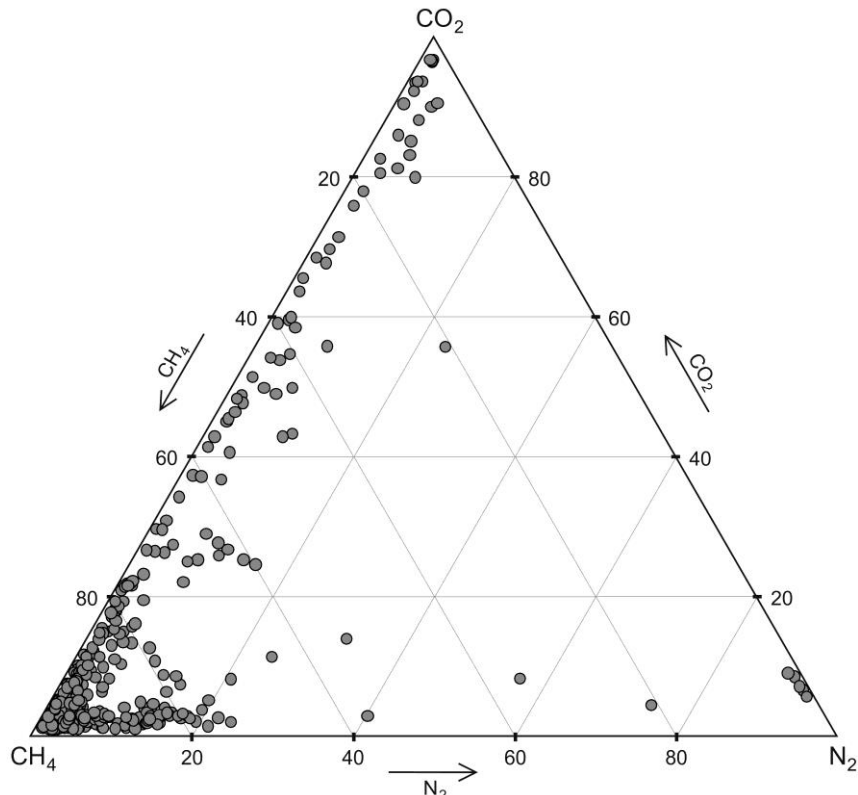


Рис. 1. Химический состав газов грязевых вулканов из разных регионов мира / Fig. 1. Chemical composition of gases discharged by mud volcanoes from different regions of the world

до  $-10\text{‰}$  PDB). Еще около 7 % проб имеют микробиальный генезис (меньше  $-25\text{‰}$  PDB).

Диаграмма Шоэлла, использующая содержание углерода-13 и дейтерия в метане, показывает, что большинство грязевых вулканов попадает в поле термогенных газов или близко к нему (рис. 2). Диаграмма Бернарда использует содержание углерода-13 в метане и отношение концентрации метана к суммарной концентрации его тяжелых гомологов. Видно, что небольшая часть проб (10–15 %) попадает в поле микробиального газа или на линию смешивания микробиального и термогенного газов (рис. 3). Значительная часть проб попадает в поле термогенного газа, в том числе и в области, соответствующие кергену типа 2 и 3.

Отметим, что в работе [12] проводился пиролиз пород – выбросов грязевых вулканов Азербайджана на установке Rock-Eval. Установлено, что органическое вещество пород исследованных вулканов относится к преимущественно смешанному сапропелево-гумусовому типу (кероген типа 2–3). Органическое вещество пород некоторых вулканов относится к гумусовому типу (кероген типа 3), который является главным образом газопroduцирующим. На основе экспериментальных зависимостей между изотопным составом углерода в этане и отражательной способностью витринита ( $R_0$ ) была сделана оценка глубины залегания очагов углеводородных газов. Рассчитанные значения  $R_0$  варьируют в пределах 1,3–2,47 %, что отвечает поздним стадиям катагенеза, когда генерируется в основном метан, а нефть и тяжелые углеводороды образуются в небольшом количестве. Это соответствует интервалу глубин 7–10 км [12].

Диаграмма Бернарда показывает, что много грязевых вулканов попадает в неоднозначную область, которая лежит выше термогенного поля и справа от микробиального поля (рис. 3). Эта область указывает на вторичные постгенетические процессы: окисление микробиального газа или молекулярное

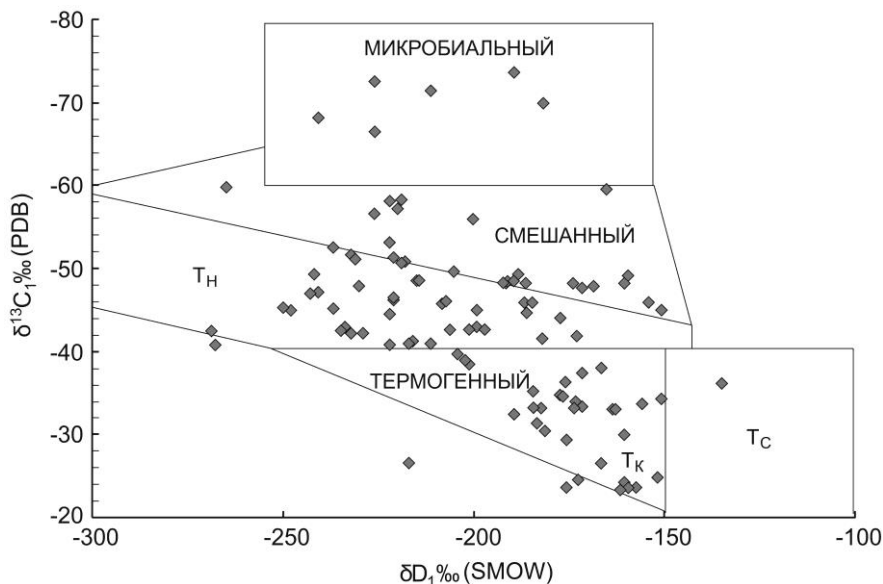


Рис. 2. Газогенетическая диаграмма Шоэлла для грязевых вулканов (из работы [8]): Tн – термогенный газ с нефтью; Tк – термогенный газ с конденсатом; Tc – сухой термогенный газ / Fig. 2. Methane carbon and hydrogen isotope diagram (Schoell plot) for mud volcanoes (from [8]): Tн - thermogenic gas with oil; Tк - thermogenic gas with condensate; Tc - dry thermogenic gas

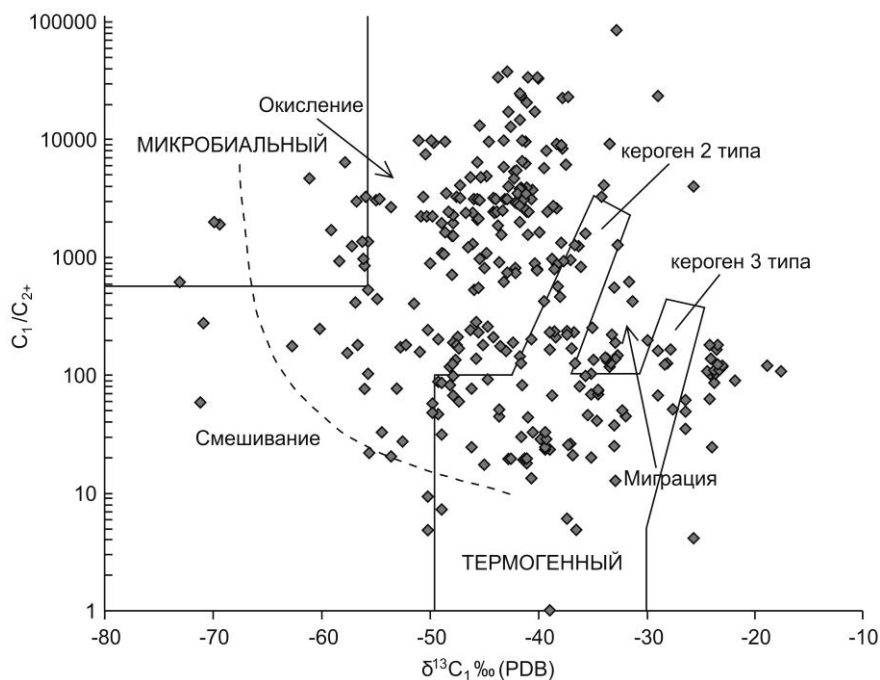


Рис. 3. Газогенетическая диаграмма Бернарда для грязевых вулканов (из работы [8]) / Fig. 3. Methane carbon isotope vs. HC molecular composition diagram (Bernard plot) for mud volcanoes (from [8])

фракционирование во время миграции [8]. В работе [8] было показано, что грязевулканические газы являются более сухими, чем пластовые газы из этих же регионов. Тогда как изотопный состав у них почти одинаковый. Из этого был сделан вывод о наличии эффекта молекулярного фракционирования – дистилляции или дифференциальной сегрегации при взаимодействии с водой легких углеводородных молекул в зависимости от их свойств адсорбции и растворимости. Считается также, что молекулярное фракционирование типично для медленно дегазирующих грязевых вулканов [8]. Соответственно, при интенсивном газовыделении (например, при извержении) грязевулканические газы по молекулярному составу практически идентичны пластовому газу.

Подводя итог нашему исследованию, можно говорить о том, что грязевой вулканизм следует рассматривать как прямой признак нефтегазоносности земных недр. Изучение газогеохимических аспектов деятельности грязевых вулканов полезно для решения некоторых проблемных вопросов нефтяной геологии.

На основе анализа общемировых данных об изотопном и химическом составе мы полагаем, что газы большинства грязевых вулканов имеют термогенное происхождение. При этом газы значительной части грязевых вулканов соответствуют поздним стадиям катагенеза, когда образуется сухой метановый газ. В работе [3] на основании общего хода процессов изменения органического вещества и образования нефти и газа в вертикальном разрезе осадочной толщи выделяют следующие геохимические зоны: биохимическую (0–50 м), переходную (50–1000 м), термокаталитическую (1–6 км) и метановую (ниже 6 км). Соответственно, можно говорить о том, что многие очаги генерации грязевулканических газов попадают в метановую геохимическую зону.

#### Литература

1. Дадашев Ф.Г., Мамедова П.А., Полетаев А.В. Зональное распределение грязевых вулканов в нефтегазоносных областях // Геология нефти и газа. 2003. № 1. С. 18–20.
2. 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. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: Элм, 1980. 167 с.
3. Рахманов Р.Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр. М.: Недра, 1987. 174 с.
4. Viginskiy V.A., Golovachev E.M., Levchenko V.T., Poleshchuk A.T., Sheremet'yev V.M. Mud volcanism of

the northwestern Caucasus and the oil and gas prospects // *Rus. J. of Earth Sciences*. 2006. Vol. 8. DOI: 10.2205/2006ES000198.

5. Юсубов Н.П., Гулиев И.С. Роль грязевого вулканизма в образовании нефтяных и газовых месторождений // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. 2018. № 9. С. 9–20.
6. Ронов А.Б. К геохимии газов грязевых вулканов Кавказа и Крыма // *Докл. АН СССР*. 1951. Т. 77, № 6. С. 1063–1066.
7. Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е., Прохоров В.С., Титков Г.А. Изотопный облик газов грязевых вулканов // *Литология и полезные ископаемые*. 1985. № 1. С. 72–87.
8. Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C.L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin // *Marine and Petroleum Geology*. 2009. Vol. 26. P. 333–344.
9. Etiope G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H. Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes // *Marine and Petroleum Geology*. 2009. Vol. 26. P. 1692–1703.
10. Бондаренко Д.Д., Мельдер В.М. Геохимическая характеристика газов грязевых вулканов мира // *Геология в развивающемся мире : материалы XI Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых : в 3 т. Пермь: ПГНИУ, 2018. Т. 2. С. 38–41.*
11. Baciu C., Ionescu A., Etiope G. Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere // *Marine and Petroleum Geology*. 2018. Vol. 89. P. 130–143.
12. Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Алиев Ад.А., Мовсумова У.А. Состав газов и органического вещества пород – выбросов грязевых вулканов Азербайджана // *Геология нефти и газа*. 2005. № 3. С. 27–31.

#### References

1. Dadashev F.G., Mamedova P.A., Poletayev A.V. Zonal'noe raspredelenie gryazevykh vulkanov v neftegazonosnykh oblastiakh [Zonal distribution of mud volcanoes in oil and gas-bearing areas]. *Geologiya nefiti i gaza*. 2003, No. 1, pp. 18-20.
2. Yakubov A.A., Grigor'yants B.V., Aliev Ad.A. [i dr.]. *Gryazevoi vulkanizm Sovetskogo Soyuza i ego svyaz's neftegazonosnost'yu* [Mud volcanism of the Soviet Union and its relationship to presence of oil and gas]. Baku: Elm, 1980, 167 p.
3. Rakhmanov R.R. *Gryazevye vulkany i ikh znachenie v prognozirovanii gazoneftenosnosti neдр* [Mud volcanoes and their value in predicting oil and gas resources]. Moscow: Nedra, 1987, 174 p.
4. Viginskiy V.A., Golovachev E.M., Levchenko V.T., Poleshchuk A.T., Sheremet'yev V.M. Mud volcanism of the northwestern Caucasus and the oil and gas prospects. *Russian Journal of Earth Sciences*. 2006, vol. 8, DOI: 10.2205/2006ES000198.

5. Yusubov N.P., Guliev I.S. Rol' gryazevogo vulkanizma v obrazovanii neftyanykh i gazovykh mestorozhdenii [The role of mud volcanism in the formation of oil and gas fields]. *Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozyaistvo*. 2018, No. 9, pp. 9-20.

6. Ronov A.B. K geokhimii gazov gryazevykh vulkanov Kavkaza i Kryma [On the geochemistry of gases of mud volcanoes of the Caucasus and Crimea]. *Dokl. AN SSSR*. 1951, vol. 77, No. 6, pp. 1063-1066.

7. Valyaev B.M., Grinchenko Yu.I., Erokhin V.E., Prokhorov V.S., Titkov G.A. Izotopnyi oblik gazov gryazevykh vulkanov [Isotopic composition of gases from mud volcanoes]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 1985, No. 1, pp. 72-87.

8. Etiope G., Feyzullayev A., Baciuc L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Marine and Petroleum Geology*. 2009, vol. 26, pp. 333-344.

9. Etiope G., Feyzullayev A., Milkov A.V., Waseda A., Mizobe K., Sun C.H. Evidence of subsurface anaerobic bi-

odegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology*. 2009, vol. 26, pp. 1692-1703.

10. Bondarenko D.D., Mel'der V.M. [Geochemical characteristics of the mud volcanoes gases in the world]. *Geologiya v razvivayushchemsya mire* [Geology in the developing world]. Materials of the 11th International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists: in 3 vol. Perm: PGNIU, 2018, vol. 2, pp. 38-41.

11. Baciuc L., Ionescu A., Etiope G. Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere. *Marine and Petroleum Geology*. 2018, vol. 89, pp. 130-143.

12. Guliev I.S., Feizullaev A.A., Aliev A.D., Movsumova U.A. Sostav gazov i organicheskogo veshchestva porod-vybrosov gryazevykh vulkanov Azerbaidzhana [Composition of gases and organic matter of rock-ejections of mud volcanoes of Azerbaidjan]. *Geologiya nefii i gaza*. 2005, No. 3, pp. 27-31.