

УДК 551

## ИЗОТОПНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА И ПРОБЛЕМА ИХ ГЕНЕЗИСА

© 2014 г. О. Е. Киквадзе, В. Ю. Лаврушин, Б. Г. Покровский, Б. Г. Поляк

Геологический институт РАН

119017 Москва, Пыжевский пер., 7; E-mail: bolik2000@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2013 г.

Исследованы вариации изотопного состава углерода в грязевулканических газах и водах Таманского полуострова. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  меняются в диапазонах от  $-59.5$  до  $-44.0\%$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -52.4 \pm 5.4\%$ ) и от  $-17.8$  до  $+22.8\%$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = +6.9 \pm 9.3\%$ ) соответственно. Вариации значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в водах большинства грязевых вулканов полуострова составляют  $+3.3 \dots +33.1\%$ , но в редких случаях встречаются и более низкие их значения – до  $-12\%$ . Фракционирование изотопов углерода в системе  $\text{CO}_2\text{--HCO}_3$  вод соответствует изотопному равновесию при температурах земной поверхности. Рост концентрации углекислоты в газовой фазе и увеличение концентрации  $\text{HCO}_3^-$  иона в их водной фазе сопровождается обогащением последнего тяжелым  $^{13}\text{C}$ . На величину  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в водорастворенном углероде, помимо его исходного состава, влияет время нахождения воды на поверхности земли (обмен с атмосферной  $\text{CO}_2$ , окисление метана, осаждение карбонатов и т.п.). За счет этого флуктуации значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в сальзах со стоячей водой могут достигать  $10\text{--}20\%$ . В глинистой пульпе концентрация карбонатного вещества в пересчете на  $\text{CaCO}_3$  составляет от  $1\text{--}4$  до  $36\text{--}50\%$  вес. Значение  $\delta^{13}\text{C}$  в нем варьирует от  $-3.6\%$  до  $+8.4\%$ . Карбонатное вещество глинистой пульпы представляет собой смесь седиментогенных и аутигенных карбонатов, поэтому в большинстве случаев по валовому изотопному составу углерода оно неравновесно с водорастворенными формами  $\text{CO}_2$ .

DOI: 10.7868/S0024497X14060068

Грязевой вулканизм на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей, которые выдвигают и обсуждают различные гипотезы и модели формирования этого интересного природного явления. Ему посвятили свои работы такие выдающиеся ученые, как И.М. Губкин, Г.В. Абих, П.Н. Кропоткин, В.Н. Холодов, Н.И. Андрусов, В.И. Вернадский, А.Д. Архангельский, В.В. Белоусов, Н.С. Шатский, В.Е. Хайн, А.Б. Ронов, А.И. Косыгин, А.А. Якубов, А.А. Алиев, Е.Ф. Шнюков и др. Генетические проблемы еще далеко не исчерпаны, о чем свидетельствует продолжающаяся дискуссия о связи грязевого вулканизма с глубинной дегазацией Земли, т.е. дегазацией глубоких геосфер – по выражению Б.М. Валяева, “подчехольных”. Предыдущие исследования показали, что в грязевулканических флюидах Таманского полуострова метан по изотопному составу углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  от  $-62.8$  до  $-33.4\%$  относительно PDB) близок к метану распространенных в этом же районе месторождений углеводородов [Валяев и др., 1985], тогда как углекислый газ в этих флюидах резко обогащен тяжелым изотопом углерода – до значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +16\%$ .

Высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в углекислом газе грязевых вулканов связывались некоторыми автора-

ми с мантийной дегазацией [Кропоткин, Валяев, 1981], однако этот вывод находится в резком противоречии с современными представлениями об изотопном составе мантийного углерода. В высокотемпературных углеродсодержащих продуктах мантии: алмазах из кимберлитовых трубок, карбонатитах, вулканических газах и газовых включениях в базальтах в подавляющем большинстве случаев значения  $\delta^{13}\text{C}$  составляют  $-6 \pm 2\%$ , которые обычно принимаются в качестве “мантийных” [Deines, 1992; Покровский, 2000 и др.]. В небольшом количестве в мантийных породах иногда присутствуют восстановленные формы углерода с более низкими значениями  $\delta^{13}\text{C} \sim -25\%$ , которые связываются с дегазацией магм [Pineau Javou, 1983; 1994; Taylor, 1986] или, реже, с мантийной гетерогенностью [Deines, 2002]. Значения  $\delta^{13}\text{C} > 0\%$  в мантийных породах и высокотемпературных газах, насколько нам известно, не регистрировались никогда. Вряд ли есть смысл рассматривать низкотемпературные грязевулканические эманиции как некий особый мантийный феномен, что наглядно подтверждают исследования изотопного состава гелия в газах Тамани [Лаврушин и др., 1996; Kikvadze et al, 2010].

Тем не менее, причины вариаций некоторых химических и изотопных характеристик грязевулканических флюидов, наблюдаемые в преде-

лах Таманского полуострова, до сих пор остаются непонятными. В данной работе мы проанализировали взаимоотношения изотопного состава углерода ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCO}_3$ ) с другими геохимическими характеристиками и t-зависимыми особенностями флюидов грязевулканических систем Тамани.

### ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

На территории России грязевые вулканы наиболее широко представлены именно на Таманском полуострове. Здесь известно 38 грязевых вулканов, из которых примерно 20 постоянно выделяют воду и газы, а иногда извергают глинистую брекчию [Шнюков и др., 1986]. Они приурочены к зонам накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ и локализируются на юго-западной периферии Индоло-Кубанского передового (предгорного) прогиба, ограничивающего с севера западный сегмент горно-складчатого сооружения Большого Кавказа. В строении прогиба принимают участие залегающие на доюрском основании осадочные породы стратиграфического диапазона от юры до антропогена общей мощностью до 11 км [Жеримов, Рачинский, 2011].

Мезозойский комплекс в основной части региона залегает на больших глубинах и изучен слабо. Судя по данным, полученным на периферии прогиба, вскрытый отдельными скважинами юрский интервал разреза представлен известняками оксфорд-киммериджского ярусов. Предполагается, что суммарная максимальная мощность юрских отложений составляет примерно 3–6 км.

Нижнемеловой комплекс максимальной суммарной мощностью до 4 км выполнен в основном глинистой фацией с прослоями плотных песчаников и алевролитов. Отложения верхнего мела представлены карбонатными комплексами мощностью до 1.5 км.

Эоценовый комплекс сложен глинистой литофацией мощностью до 0.7 км; его кумский горизонт представлен темными битуминизированными глинами, мергелями и терригенным флишем и является одним из основных продуктивных горизонтов региона. Мощность кумской свиты не превышает 0.4 км. Олигоцен-нижнемиоценовый интервал (майкопская свита) и весь вышележащий разрез сложен преимущественно глинами с отдельными пачками песчаников и алевролитов, пространственно невыдержанными и замещающимися глинами на сравнительно небольших расстояниях; суммарная мощность этих отложений достигает 6.5 км.

Индоло-Кубанский прогиб имеет резко асимметричное строение. Его южный борт, примыкающий к горному сооружению Большого Кавказа, характеризуется очень крутым падением, в то

время как северный – пологий [Шнюков и др., 1986]. Южный борт осложнен серией структур покровно-надвигового типа, с фронтальными частями которых ассоциируются линейно-вытянутые системы диапировых складок и приуроченные к ним грязевые вулканы [Якубов и др., 1980; Попков, 2006; Тектоника..., 2009]. Предполагается [Маринин, Расцветаев, 2008], что возникновение подобной системы покровно-надвиговых структур в Северо-Западной части Большого Кавказа связано с “выжиманием” горных масс из центрального сектора горного сооружения (области максимального сжатия и сокращения коры) к его северо-западной периклинальной части. Наибольшую активность эти процессы получили в неогене. Считается [Шнюков и др., 1986], что пик грязевулканической активности на Таманском полуострове приходился на чокракское и сарматское время. В настоящее время грязевулканические процессы находятся на стадии затухания.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Большинство таманских грязевых вулканов характеризуется спокойным (сальзовым) типом активности, заметно затухающей в летний период. Так, на Ахтанизовском вулкане, проявлявшем активность в 1994 г. [Лаврушин и др., 1996] и в 2001 г. [Kikvadze et al., 2010], в июле 2009 г. никакого выделения флюидов не отмечалось. Аналогичные явления также наблюдались нами на вулкане Сопка. Мощные выбросы грязевых брекчий, иногда сопровождающиеся возгоранием метана, довольно редки и отмечаются лишь на вулканах Горелая Сопка, Карабетовский, Шуго, Голубицкий, Миска [Шнюков и др., 1986].

В основу данной работы положены материалы опробования 16 вулканов, проведенного авторами в июле 2009 г. (рис. 1), с учетом данных, опубликованных ранее [Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970; Войтов, 2001; Лаврушин и др., 1996, 2003, 2005].

Для лабораторного анализа на небольших вулканах отбирались пробы свободно выделяющегося газа и воды из центральной сальзы, а также образцы брекчий. На крупных вулканах отбор флюидов производился из нескольких сальз.

Свободные газы отбирались в стеклянные бутылки объемом 220–320 см<sup>3</sup> методом вытеснения, которые закрывались резиновой пробкой. Пробры воды отбирались в несколько пластиковых емкостей, предназначенных для разных видов аналитических исследований.

Для определения солевого состава методами ICP-AES и ICP-MS пробы воды в полевых условиях отфильтровывались через фильтр 0.45  $\mu$  и консервировались азотной кислотой. Впоследствии они анализировались в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (ИПТМ РАН, г. Черноголовка,

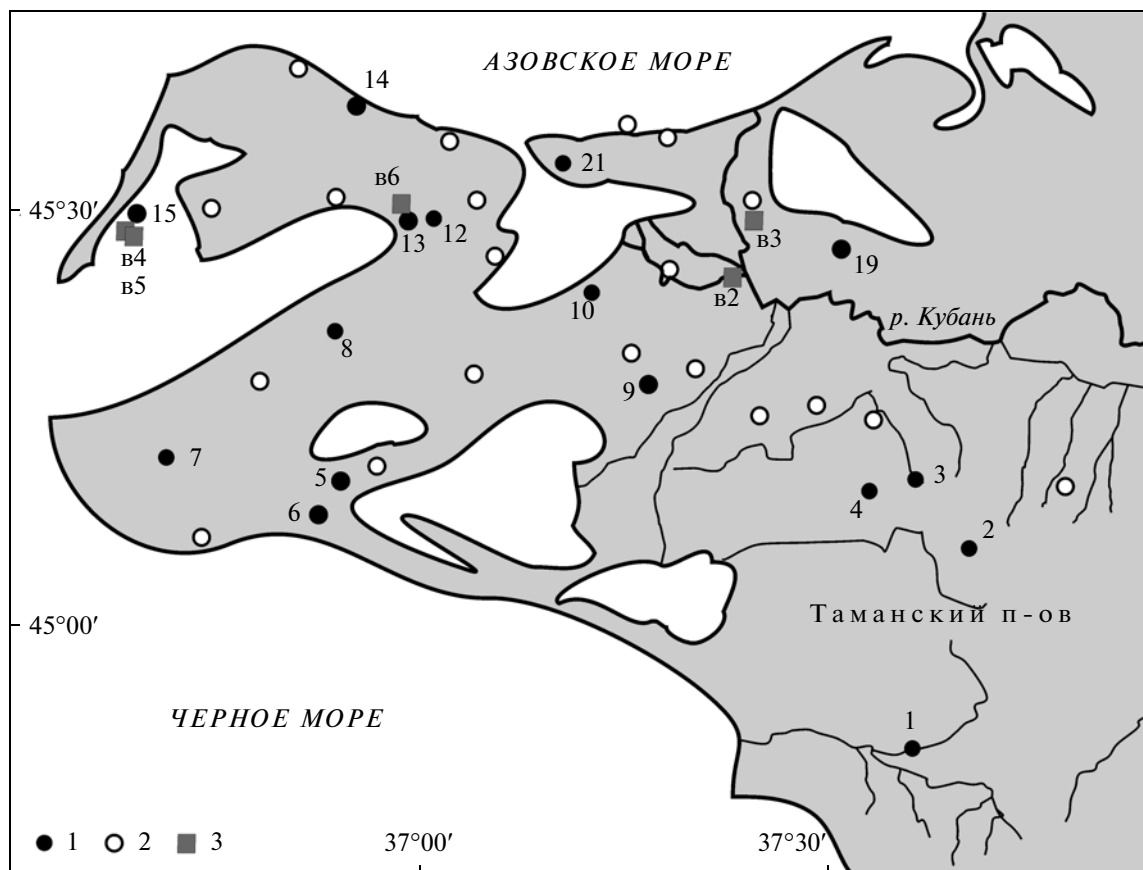


Рис. 1. Пункты опробования грязевулканических и поверхностных вод Таманского полуострова.

1, 2 – грязевые вулканы: 1 – опробованные, 2 – неопробованные; 3 – места отбора проб поверхностных вод. Здесь и далее цифры на рисунках соответствуют графе 1 таблицы 1.

Московская обл.) на приборах ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США) и X-7 ICP-MS (Thermo Elemental, США). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами была порядка 10–15%, но вблизи предела обнаружения могла достигать 50%.

Остальные аналитические исследования воды и газов производились в Геологическом институте РАН (ГИН РАН, г. Москва).

Величины pH, общей щелочности и концентрации  $\text{Cl}^-$ , а также изотопный состав C в растворенных формах углекислоты  $\text{CO}_{2\text{раств}}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , т.е. в водорастворенном неорганическом углероде (TDIC, total dissolved inorganic carbon) измерялись в пробах воды, отфильтрованных через фильтр 0.45  $\mu$  и сохраняемых в холодильнике без консервации. Поскольку воды характеризовались нейтральными и слабощелочными величинами pH, а содержание борной кислоты в них редко превышало 10%, мы предполагали, что общую щелочность в основном определяет ион  $\text{HCO}_3^-$ .

В 20 пробах газа определялся общий химический состав на газовом хроматографе Кристалл-2000 М методом абсолютной калибровки по каждому компоненту с использованием стандартных газовых смесей. Определение концентраций метана и углекислоты проводилось на пламенно-ионизационном детекторе, а водорода и кислорода – на детекторе теплопроводности (катарометре). Погрешность определений по каждому компоненту не превышала 0.5% об.

В 23 пробах газа изотопный состав углерода был определен в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , в 29 пробах воды – в растворенном неорганическом углероде (TDIC). В 8 пробах метана определен также изотопный состав водорода, а в 11 образцах сухой грязевулканической пульпы – углерода и кислорода в рассеянном карбонатном материале. Для определения изотопного состава углерода, водорода и кислорода использован комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage, установку Gas-Bench-II (определение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{КАРБ}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{КАРБ}}$ ) и газовый хроматограф Trace GC Ultra (определение

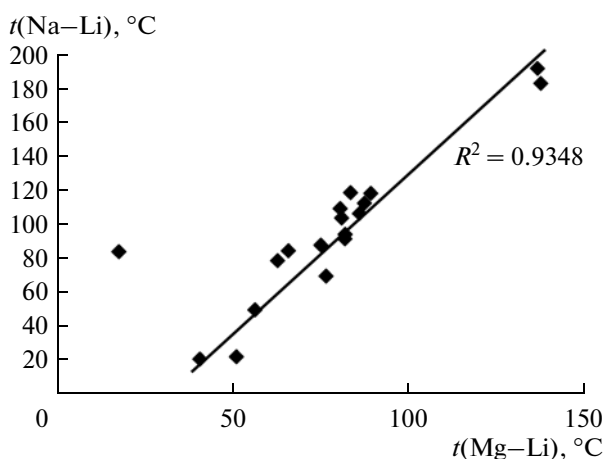


Рис. 2. Соотношение расчетных значений температур формирования солевого состава грязевулканических вод, полученных по гидрохимическим геотермометрам (формулы 1 и 2).

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ,  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ ). Все значения  $\delta^{13}\text{C}$  приводятся в промилле (‰) относительно стандарта – V-PDB,  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  – промилле относительно стандарта V-SMOW. Ошибка (воспроизводимость) определений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  не превышает  $\pm 0.2\text{‰}$ ,  $\delta\text{D} - 3\text{‰}$ . Все полученные в ходе исследований результаты анализов приведены в таблице 1.

Результаты определений химического состава вод использовались для расчета значений так называемых “базовых” температур, т.е. температур на глубине их формирования. Они оценивались по Na-Li- и Mg-Li-геотермометрам – эмпирически установленным соотношениям [Fouillac, Michard, 1981; Kharaka, Mariner, 1989]:

$$T^{\circ}\text{C} = 1000/(\lg(\text{Na}/\text{Li}) - 0.14) - 273, \quad (1)$$

$$T^{\circ}\text{C} = 2200/(\lg((\sqrt{\text{Mg}})/\text{Li}) + 5.47) - 273. \quad (2)$$

Эти геотермометры были разработаны для пластовых вод нефтегазоносных осадочных бассейнов, которые можно рассматривать в качестве аналогов грязевулканических вод Таманского полуострова. Сопоставление результатов оценок температур по формулам 1 и 2 (рис. 2, табл. 1), в общем, показывает хорошую сходимость. Общую корреляцию нарушает только фигуративная точка вулкана Южно-нефтяной, которая отличается явно заниженным значением  $t(\text{Mg-Li}) = 18^{\circ}\text{C}$ . Из таблицы 1 также следует, что Na-Li температуры часто оказываются на  $10-50^{\circ}\text{C}$  выше  $t(\text{Mg-Li})$ . Такая несогласованность в показаниях геотермометров может отражать местную геохимическую специфику грязевулканических вод Таманского полуострова, неучтенную в эмпирических выражениях 1 и 2, разработанных для других регионов. Теоретически подобные расхождения могут также быть и результатом процессов перекристаллизации магнезиального кальцита в процессе лито-

генеза, вследствие чего поровые воды обогащаются ионом Mg.

Другим способом определения температуры формирования грязевулканических флюидов является использование “изотопных” геотермометров, связывающих величину коэффициента изотопного равновесия с температурой по формуле [Bottinga, 1969]:

$$1000 \ln \alpha(\text{CO}_2 - \text{CH}_4) = 2.28(10^6/T^2) + 15.8(10^3/T) - 8.38, \quad (3)$$

где  $T$  – абсолютная температура.

Можно воспользоваться также формулой:

$$1000 \ln \alpha(\text{HCO}_3^- - \text{CH}_4) = 3.38(10^6/T^2) + 15.8(10^3/T) - 12.88, \quad (4)$$

которая выводится путем сложения формулы (3) и формулы, связывающей коэффициент изотопного равновесия в системе  $\text{HCO}_3^- - \text{CH}_2$  с температурой [Deines et al., 1974]:

$$1000 \ln \alpha \text{HCO}_3^- - \text{CH}_2 = 1.1(10^6/T^2) - 4.5. \quad (5)$$

В основу применения изотопных геотермометров положена гипотеза о существовании изотопного равновесия в рассматриваемых геохимических системах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Состав грязевулканических газов

Главный компонент газовой фазы грязевулканических флюидов – метан (табл. 2). В проанализированных пробах его концентрация варьирует от 73.4 до 96.3% об., в среднем составляя  $87.5 \pm 5.1\%$  об. ( $n = 20$ ). Кроме  $\text{CH}_4$ , в газах некоторых вулканов (Шуго, Северно-Нефтяной, Шапурский и Поливадина) присутствует примесь тяжелых углеводородов (ТУ) – до 5%, а в их сальзах на поверхности иногда отмечаются пленки нефти.

Концентрация азота в большинстве газовых проб не превышает 1.78% об., и только на вулканах Карabetова гора, Кучугурский и Чушка она оказалась выше (3.33, 4.09 и 4.83% об. соответственно). В незначительных количествах (меньше 0.1% об.) в пробах присутствуют гелий и аргон. Концентрация кислорода не превышает 0.04% об., так что контаминация газовых проб воздухом была незначительной.

Углекислота является вторым по значимости компонентом газовой фазы. Ее концентрация варьирует от 0.5 до 22.0% об. (см. табл. 2), составляя в среднем  $7.2 \pm 4.5\%$  об. ( $n = 20$ ). В 2009 г. максимальные концентрации  $\text{CO}_2$  (>15%) отмечались в вулканах Карabetова гора (т. 7) – (здесь и далее номера точек соответствуют номерам вулканов в

Таблица 1. Химический состав и температура вод грязевых вулканов Таманского полуострова

№ на рис.1	№ обр.	Координаты		Название вулкана	Т°С измер.	рН	Концентрация, г/л		Минерализация г/л	Концентрация, мг/л			Т°С (геотермометры)	
		шир. N	долг. E				НСО <sub>3</sub>	Cl		Na	Mg	Li*1000	Mg/Li	Li/Na
1	14-1/09	44.901	37.598	Семигорский	22.3	7.95	5.25	2.1	4.35	2706	28	1.21	87	112
1	14-2/09	44.901	37.598	Семигорский	23	8.5	4.63	2.1	5.35	—	—	—	—	—
1	14-3/09	44.901	37.598	Семигорский	23	8.25	5.61	2.1	5.7	3006	28	1.16	86	106
2	2/09БГ	45.006	37.724	Гладковский	—	6.93	0.61	11.3	—	5836	115	13.3	136	192
2	2-1/09	45.006	37.724	Гладковский	23.5	—	0.24	19.6	33.7	—	—	—	—	—
2	2-4/09	45.006	37.724	Гладковский	16.6	7.02	0.37	12.6	13	—	—	—	—	—
2	2-8/09	45.006	37.724	Гладковский	25.3	—	0.37	14.3	25.3	—	—	—	—	—
2	2-12/09	45.006	37.724	Гладковский	18.9	—	0.37	14.2	18	—	—	—	—	—
2	2-13/09	45.006	37.724	Гладковский	23.6	—	0.18	13.5	22.4	—	—	—	—	—
3	3-1/09 БГ	45.070	37.610	Шуго	21	7.73	3.54	7.8	9.16	5725	77	11.2	137	183
3	3-31/09	45.070	37.610	Шуго	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	15/09	45.028	37.586	Восток	—	7.79	3.90	3.2	—	3011	43	0.54	63	78
5	4-1/09	45.119	36.898	Бугазский	20	7.83	6.22	2.6	7.03	3832	102	2.00	83	118
5	4-2/09	45.119	36.898	Бугазский	23.2	8.1	6.83	3.1	8.44	4411	108	1.83	80	109
5	4-3/09	45.119	36.898	Бугазский	—	7.79	6.10	3.2	8.68	4409	78	1.58	81	103
6	5/09	45.130	36.921	Поливалдина	—	—	4.27	3.2	—	—	—	—	—	—
7	1/09	45.202	36.783	Карабетова гора	17.9	8.02	9.25	1.5	7.6	3819	63	1.97	89	118
8	6-1/09	45.269	36.963	Шапурский	21.6	8.48	4.27	5.7	10.2	8013	53	1.09	76	69
8	6-2/09	45.269	36.963	Шапурский	29.7	8.81	7.93	9.4	20.1	—	—	—	—	—
8	6-3/09	45.269	36.963	Шапурский	27.2	8.52	6.10	6.8	14.8	—	—	—	—	—
8	6-4/09	45.269	36.963	Шапурский	31.1	8.91	9.03	12.8	28	—	—	—	—	—
8	6-5/09	45.269	36.963	Шапурский	—	—	4.64	6.4	—	—	—	—	—	—
9	7/09	45.189	37.184	Южно-нефтяной	30.3	—	0.37	0.14	—	108	7.3	0.02	18	84
10	8/09	45.250	37.217	Северно-нефтяной	—	—	2.20	3.0	—	—	—	—	—	—
10	9-1/09	45.252	37.439	Гнилая	—	—	2.20	7.9	—	—	—	—	—	—
12	17/09	45.309	37.039	Центральные (восточные) Цимбалы	25	—	3.29	4.5	—	3903	34	1.08	82	94
13	16/09	45.317	37.067	Западные Цимбалы	23.3	8.1	4.64	2.7	6.1	—	—	—	—	—
14	13-1/09	45.432	36.923	Кучугурский	—	6.98	3.78	5.0	—	4814	116	1.02	66	84
14	13-2/09	45.432	36.923	Кучугурский	—	—	1.46	5.0	—	—	—	—	—	—
15	12/09	45.354	36.714	Чушка	17.8	7.82	3.05	4.3	7.15	4122	33	1.07	82	91
15	12-1/09	45.354	36.714	Чушка	18.2	7.65	3.90	3.3	7.52	3599	36	0.84	75	87
19	9-2/09БГ	45.252	37.439	Гнилая, центр. сольза около озера	—	8.79	2.44	5.8	—	4597	13.3	0.11	41	20
19	9-3/09	45.252	37.439	Гнилая, южная группа	—	8.66	2.56	5.5	—	4755	5.8	0.12	51	22
21	11/09 БГ	45.325	37.171	Сопка	25.5	8.55	1.83	3.1	6.63	2903	10.9	0.20	56	49
в1	17-1/09	45.309	37.039	Центральные Цимбалы	23	8.5	3.78	3.5	8.56	—	—	—	—	—
в2	8р/09	45.231	37.288	р. Казачий Ерик, протока р. Кубань	—	—	0.05	0.028	—	—	—	—	—	—
в3	10р/09	45.276	37.386	Озеро на в. Миска	—	7.72	0.24	0.6	—	—	—	—	—	—
в4	12/09 БГ	45.354	36.714	Лиман, рядом с в. Чушка	—	—	0.22	11.2	—	—	—	—	—	—
в5	12р/09	45.354	36.714	Лиман, рядом с в. Чушка	27.6	—	—	—	20.6	—	—	—	—	—
в6	16/09р	45.317	37.067	Озеро на в. Западные Цимбалы	—	—	.512	2.3	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк – нет данных.

**Таблица 2.** Химический состав свободных газов и изотопные характеристики углеродсодержащих соединений в выбросах грязевых вулканов Таманского полуострова

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Концентрация, % об.				$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB				CaCO <sub>3</sub>	% вес.	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ PDB
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Сумма	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>			
1	14-1/09	Семиторский	78.7	17.4	0.76	96.9	-48.8	-3.9	9.1	-	39.5	-	
1	14-2/09	Семиторский	-	-	-	-	-	-	7.9	1.4	-	28.2	
1	14-3/09	Семиторский	88.1	8.0	1.00	97.1	-47.0	0.3	8.9	-	18.3	-	
2	2/09БГ	Гладковский	91.5	1.7	3.33	96.6	-	-	27	1.8	3.8	29.5	
2	2-1/09	Гладковский	-	-	-	-	-34.6	22.1	7.3	-	-	-	
2	2-4/09	Гладковский	-	-	-	-	-	-	17.5	-	-	-	
2	2-8/09	Гладковский	-	-	-	-	-	-	23.7	-	-	-	
2	2-12/09	Гладковский	-	-	-	-	-	-	6.1	-	-	-	
2	2-13/09	Гладковский	-	-	-	-	-	-	13.4	-	-	-	
3	3-1/09БГ	Шуго	91.2	4.5	1.49	97.3	-46.9	-2.1	33.1	3.6	10.3	30.7	
3	3-31/09	Шуго	-	-	-	-	-	-	4.1	-	-	-	
4	15/09	Восток	89.5	6.9	0.83	97.3	-52.0	-1.5	7.6	-	15.7	-	
5	4-1/09	Бугазский	89.6	6.4	0.96	97.0	-48.1	22.8	30.8	1.3	14.5	30.4	
5	4-2/09	Бугазский	-	-	-	-	-	-	31.6	-	-	-	
5	4-3/09	Бугазский	-	-	-	-	-44.0	21	30.3	-	-	-	
6	5/09	Поливадина	79.6	15.9	0.95	96.4	-50.5	11.6	24.1	-	36.2	-	
7	1/09	Карабетова гора	73.4	22.0	1.60	97.1	-45.3	12.2	24	0.9	50.0	33.0	
8	6-1/09	Шапурский	-	-	-	-	-45.0	15.5	31.6	-	-	-	
8	6-2/09	Шапурский	-	-	-	-	-47.5	16.8	31.6	-	-	-	
8	6-3/09	Шапурский	-	-	-	-	-	-	30.2	-	-	-	
8	6-4/09	Шапурский	-	-	-	-	-	-	23.7	-	-	-	
8	6-5/09	Шапурский	91.9	4.8	0.80	96.9	-51.5	15.1	27.2	3.1	10.9	29.9	
9	7/09	Южно-нефтяной	82.4	5.3	0.71	88.5	-52.0	13.7	-12.1	-	12.0	-	
10	8/09	Северно-нефтяной	85.7	7.2	1.36	94.3	-54.5	16.5	29	-	16.4	-	
10	9-1/09	Гнилая	-	-	-	-	-	-	-4.8	-	-	-	
12	17/09	Центральные (восточные) Цимбалы	94.7	1.8	0.95	97.4	-59.5	-9	-1.1	-	4.0	-	
13	16/09	Западные Цимбалы	91.2	4.1	1.78	97.1	-53.5	13.5	23.5	-	9.4	-	
14	13-1/09	Кучугурский	79.1	16.9	0.79	96.8	-54.5	3.2	19.5	8.4	38.4	33.1	
14	13-2/09	Кучугурский	83.1	9.9	4.09	97.2	-57.5	-17.8	-9.3	-	22.5	-	
15	12/09	Чушка	92.4	3.7	1.68	97.8	-56.2	6.7	15.8	-0.5	8.3	28.9	
15	12-1/09	Чушка	87.4	5.3	4.83	97.6	-52.5	8.3	17.4	-	11.9	-	
19	9-2/09БГ	Гнилая, центр. с-за около озера	95.3	0.8	1.08	97.2	-72.5	-4.4	3.3	-	1.8	28.5	
19	9-3/09	Гнилая, южная группа	96.3	0.5	1.02	97.8	-70.0	-4.9	3.3	-3.6	1.0	-	
21	11/09БГ	Сопка	89.4	6.7	1.05	97.2	-44.0	18.4	5.9	7.9	15.2	31.1	
v1	17-1/09	Центральные Цимбалы	-	-	-	-	-	-	5.7	-	-	-	
v2	8р/09	р. Казачий Ерик, протока р. Кубань	-	-	-	-	-	-	-10.2	-	-	-	
v3	10р/09	озеро на в. Миска	-	-	-	-	-	-	-14.2	-	-	-	
v4	12/09БГ	Лиман, рядом с в. Чушка	-	-	-	-	-	-	-7.3	-	-	-	
v5	12р/09	Лиман, рядом с в. Чушка	-	-	-	-	-	-	-8.2	-	-	-	
v6	16/09р	Озеро на в. Западные Цимбалы	-	-	-	-	-	-	-9.2	-	-	-	

Примечание. Прочерк – нет данных.

первом столбце табл.1), Поливадина (т. 6), Кучугурский (т. 14) и Семигорский (т. 1).

Намечавшаяся ранее [Лагунова, Гемп, 1978; Шнюков и др., 1986] тенденция роста содержания углекислоты в газах вулканов, тяготеющих к Керченскому проливу, нашими исследованиями не подтвердилась.

Повторные опробования грязевых вулканов Тамани показали, что содержания углекислоты и метана варьируют как в соседних газопроявлениях, так и во времени. Например, на в. Кучугурский в газах центральной сальзы концентрация  $\text{CO}_2$  составляет 17% об., тогда как в газах сальзы, расположенной на склоне грязевулканической постройки, она ниже — около 10% об. На одном и том же грязевом вулкане концентрация углекислоты выше в сальзах (обычно центральных) с большим дебитом, в то время как в относительно малодобитных периферийных отмечаются более высокие концентрации метана и азота (см. табл. 2.). Изменчивость газового состава особенно заметна на в. Семигорский. При опробовании его центральной сальзы в 1994 г. [Лаврушин и др., 1996], в 2001 г. [Kikvadze et al., 2010] и в 2009 г. концентрация углекислоты существенно различалась и составляла около 3, 7 и 17% об., соответственно. Ранее отмечалось, что на в. Гнилая концентрация  $\text{CO}_2$  в составе газов варьирует во времени в пределах нескольких десятков процентов [Шнюков и др., 1986; Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970]. Изменчивость относительных концентраций метана и углекислоты во времени свидетельствует о том, что, по крайней мере, один из этих газов поступает в грязевулканические эманации то в большем, то в меньшем количестве.

#### Химический состав грязевулканических вод

Воды таманских вулканов характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH (6.9–8.8). Минерализация их меняется от 4.3 до 33.7 г/л, составляя в среднем 12.5 г/л. Главные компоненты солевого состава вод —  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрация  $\text{Cl}^-$  в 3–6 раз меньше, чем в океанской воде, где она в среднем составляет 19.35 г/л [Хорн, 1972]. Исключением является вулкан Гладковский. Здесь концентрация  $\text{Cl}^-$  повышается до ~16 г/л, а общая минерализация достигает 33 г/л. Этот вулкан отличается солевым составом флюидов, в которых главным катионом является не  $\text{Na}^+$ , а  $\text{Ca}^{2+}$ .

На крупных вулканах опробовались разные сальзы. Оказалось, что состав водной фазы, в отличие от газовой, в пределах конкретной грязевулканической постройки варьирует незначительно без всяких закономерностей (см. табл. 1). Наиболее сильные различия наблюдались при сравнении образцов воды, отобранных из бессточных (или малодобитных) и изливающих воду

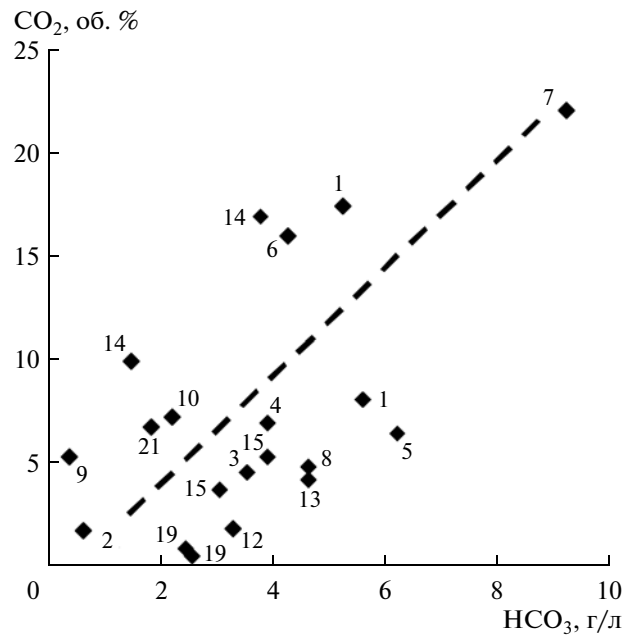


Рис. 3. Соотношение концентраций  $\text{CO}_2$  и иона  $\text{HCO}_3^-$  в газовой и водной фазах соответственно. Пунктиром показана линия предполагаемого тренда.

сальз. Концентрации солей в первых были, как правило, заметно выше, чем во вторых, что, очевидно, отражало различную степень упаривания воды на поверхности земли.

Содержание иона  $\text{HCO}_3^-$  (общая щелочность) в большинстве вулканов меняется от 1.4 до 9.25 г/л, составляя в среднем 3.4 г/л (по 22 пробам). Самые высокие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  отмечены на западе и юго-западе Таманского полуострова — в вулканах Карabetова гора (т. 7) и Шапурский (т. 8), тогда как в центральной и северной его частях содержания этого компонента относительно низки. Аномально низкими значениями [ $\text{HCO}_3^-$ ] отличаются образцы воды, отобранные из сальз вулкана Гладковский.

В целом, повышенные концентрации  $\text{HCO}_3^-$  характерны для сальз, из которых выделяются газы с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (рис. 3).

#### Температуры формирования вод

При температуре воздуха от 25 до 32°C температура вод в сальзах менялась от 16.6 до 30.3°C. Максимальные температуры отмечались в малодобитных или бессточных сальзах, а минимальные — в интенсивно выделяющих глинистую пульпу. Очевидно, из-за малых скоростей разгрузки флюидов их температурные характеристики искажаются приповерхностными факторами. Они охлаждаются в области “нейтрального” слоя

температур или прогреваются на поверхности земли.

Глубинные температуры (температуры формирования химического состава) грязевулканических вод, как и глубины флюидогенерации, неизвестны. Поэтому они оценивались косвенными методами, с помощью Mg-Li и Na-Li геотермометров [Kharaka, Mariner, 1989]. Первые оценки таких “базовых” температур для вулканов Таманского полуострова были выполнены нами по материалам опробования 2001 г. [Лаврушин и др., 2003]. Такие же расчеты были произведены и по химическим анализам воды 2009 г. Были определены значения “базовых” температур в диапазонах 18–137° и 20–192° при средних 72 и 91°С соответственно (см. табл. 1). Сравнение расчетных значений температур по результатам опробования 2001 и 2009 гг. показало их хорошую сходимость – разница оценок по конкретным геотермометрам не превышала 5–10°С.

По этим данным, учитывая величину геотермического градиента на Тамани – 40°С/км [Лагунова, 1974], можно ориентировочно определить глубину формирования химического состава грязевулканических вод в диапазоне от 0.5–1 до 4–5 км. Такой диапазон глубин соответствует уровню залегания отложений майкопской свиты. Максимальные “базовые” температуры получены для самых южных вулканов: Шуго (т. 3), Гладковский (т. 2) и Семигорский (т. 1), которые располагаются ближе других к орогену Большого Кавказа. Не исключено, что подобное распределение температур отражает увеличение значений теплового потока в сторону орогена или возрастание степени тектонической раздробленности, обеспечивающей вскрытие более глубоких водоносных горизонтов.

#### *Изотопные характеристики углеродсодержащих компонентов флюидов и брекчий*

Изотопный состав углерода в основной массе (20 из 23) проб метана меняется в узких пределах – от  $\delta^{13}\text{C} = -59.5$  до  $-44.0\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -52.4 \pm 5.4\text{‰}$ ) (см. табл. 2), который отвечает условиям термokatалитического преобразования органического вещества [Галимов, 1973]. Аномально-высоким значением  $\delta^{13}\text{C} = -34.6\text{‰}$  характеризуется метан из вулкана Гладковский. В газах именно этого вулкана и ранее (при опробовании 1980 г.) отмечались подобные высокие значения  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = -33.4\text{‰}$  [Валяев и др., 1985]. Самые низкие величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -72.5$  и  $-70.0\text{‰}$ , указывающие на микробиальный синтез метана, обнаружены в газах вулкана Гнилая.

В углекислом газе величины  $\delta^{13}\text{C}$  находятся в диапазоне от  $-17.8$  до  $+22.8\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = +6.9 \pm 9.3\text{‰}$ ).

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в метане и углекислом газе несколько варьируют при опробовании одного объекта в разные годы или при исследовании различных сальз одного вулкана. Так, описанные в работе [Войтов, 2001] наблюдения на вулкане Шуго с отбором проб в течение 2 часов через 15 мин показали незначительные изменения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ : от  $-39.0$  до  $-37.1\text{‰}$  и от  $-4.7$  до  $-1.8\text{‰}$  соответственно. Опробование того же вулкана в 1977–1981 гг. показало вариации этих показателей до  $\sim 25\text{‰}$  [Валяев и др., 1985]. Еще более сильные различия величин  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  были получены при изучении Южно-нефтяного вулкана – до  $35\text{‰}$ . Отметим, что полученные нами значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  в общем коррелируют с опубликованными ранее для тех же вулканов [Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970], но часто отличаются от них более низкими значениями – от  $-15.3$  до  $+0.4\text{‰}$  (в среднем на  $-6\text{‰}$ ). При этом в отличие от  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  наши данные по  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  не коррелируют с ранее опубликованными. Диапазон отличий последних оказывается чрезвычайно большим – от  $-22$  до  $+35.5\text{‰}$ , составляя в среднем  $+4\text{‰}$ . Выяснить причины таких расхождений пока не представляется возможным.

Пробы, отобранные из разных сальз одного вулкана, по изотопному составу углерода обычно различаются мало. Исключение – вулкан Кучугурский, где в опробованной боковой сальзе значение  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  оказалось намного ниже, чем в центральной. Этот пример иллюстрирует сложность формирования флюидного потока в грязевом вулкане. Проба воды из той же боковой сальзы Кучугурского вулкана выделяется еще и аномально высокой концентрацией сульфат-иона (7.9 г/л), присутствие которого не характерно для грязевулканических вод Тамани. Это свидетельствует о подмешивании каких-то вод из субповерхностной зоны [Лаврушин и др., 2003, 2005].

Изотопный состав углерода в растворенных формах углекислоты в водах таманских вулканов ранее не изучался. Наши исследования показали, что грязевулканические воды в этом отношении сильно отличаются от поверхностных (см. табл. 2). Величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в большинстве проб меняется от  $+3.3$  до  $+33.1\text{‰}$ . В трех же пробах, отобранных из вулканов Гнилая, Южно-Нефтяной и Центральные Цимбалы, значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  отрицательные –  $-12.1$ ,  $-9.3$  и  $-1.1\text{‰}$  соответственно. Без них среднее значение  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в 31 пробе составляет  $18.2 \pm 9.7\text{‰}$ . Наиболее высокие значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} > 29.0\text{‰}$  обнаружены на вулканах Бугазском, Шапурском, Северо-Нефтяном и Шуго. Пространственной закономерности изменений изотопного состава водорастворенного неорганического углерода не установлено.



В пробах из разных салъз, отобранных на одном вулкане, значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ , как правило, различаются не более чем на 4‰. В то же время на некоторых вулканах (Гладковский, Кучугурский и Шуго) диапазон вариаций этого показателя достигал ~28‰ (см. табл. 2). Очевидно, такие различия могут быть обусловлены как первичными геохимическими неоднородностями флюидов, связанными с различием их генезиса, так и влиянием процессов, протекающих на поверхности земли – например, испарения.

Соотношение величин  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в грязевулканических флюидах определяется фракционированием изотопов углерода между растворенной и свободной углекислотой, отражая температуру изотопного равновесия [Mook et al., 1974]. В изученной нами 21 паре значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  в 18 случаях они различаются на 8.5–12.5‰, что соответствует температуре равновесия ниже 20°C (рис. 4). В общей выборке наблюдается их положительная корреляция –  $R^2 = 0.48$ , ( $n = 21$ ),  $R = 0.69 > R_{\text{крит}}$ . Если же исключить из рассмотрения три фигуративные точки, соответствующие вулканам Южно-Нефтяной, Шуго и Сопка, то зависимость между сравниваемыми параметрами выглядит практически функциональной, отвечающей равновесию при температуре ~5°C.

Влияние процесса поверхностного упаривания воды на изотопный состав углерода исследовано на вулкане Гладковский. Здесь на площади ~50 × 50 м было опробовано несколько салъз (в том числе и бессточных) с различной минерализацией воды и концентрацией  $\text{HCO}_3^-$  (см. табл. 1). При сопоставлении концентрации Cl-иона и величины  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  обнаружена тенденция к снижению значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  с ростом минерализации воды. Такой тренд не может быть результатом дегазации, так как при температуре земной поверхности углекислый газ обеднен  $^{13}\text{C}$  по отношению к растворенному в воде бикарбонат-иону на 8–10‰ [Deines et al., 1974]. Наблюдаемая тенденция может быть следствием нескольких не исключających друг друга процессов: изотопного обмена грязевулканической воды с атмосферной  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_{2\text{атм}}) = -7‰$ ) и/или выделения  $\text{CO}_2$ , образовавшейся в результате микробного окисления метана в илстых осадках салъз.

В глинистой пульпе, извергаемой вулканами, содержится от 1 до 50% вес. карбонатного материала (см. табл. 2). Его исследование показало, что величина  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  в большинстве случаев укладывается в диапазон от -3.6‰ до +3.6‰. Более высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  отличаются глины вулканов Сопка и Кучугурский ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = +7.9$  и  $+8.4‰$  соответственно).

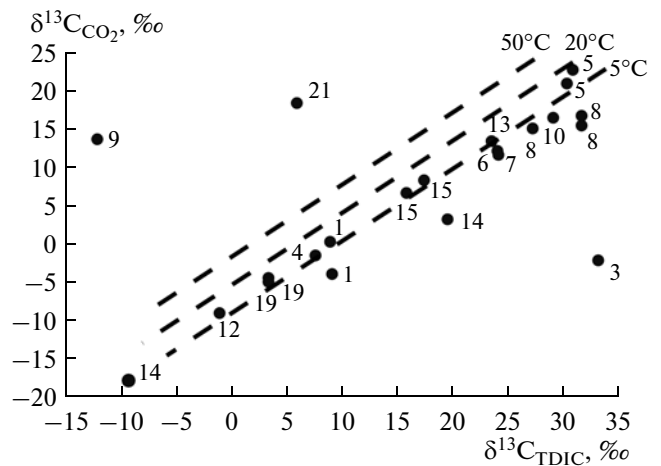


Рис. 4. Соотношение величин  $\delta^{13}\text{C}$  в газообразной и растворенной углекислоте грязевулканических флюидов Тамани.

Пунктирные линии – линии изотопного равновесия для системы “ $\text{CO}_2(\text{газ})-\text{HCO}_3^-$ ” при разных температурах, по [Mook et al., 1974].

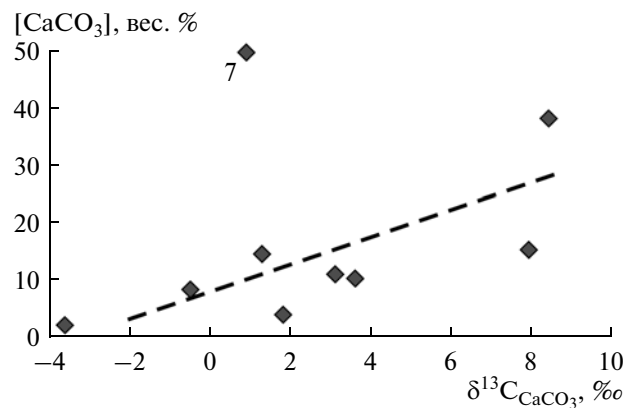
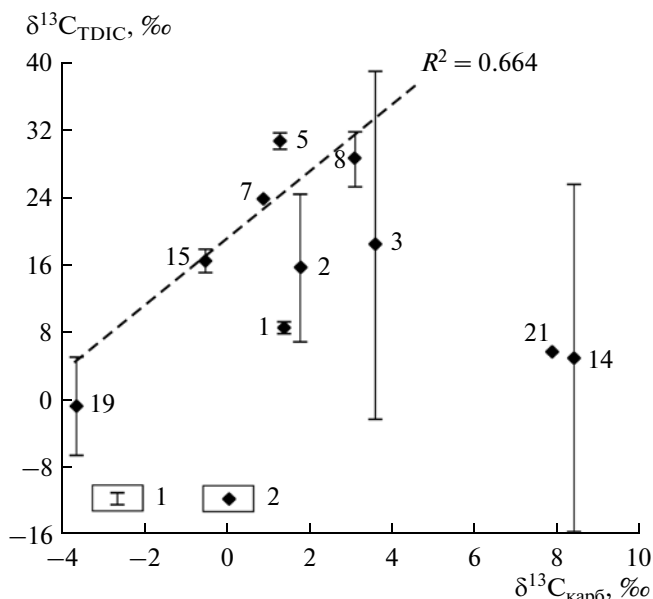


Рис. 5. Соотношение изотопного состава углерода и содержания карбонатного материала в грязевулканической брекчии.

Пунктирной линией показан корреляционный тренд ( $R^2 = 0.591$ ,  $n = 8$ ,  $R = 0.769 > R_{\text{крит}}$ ).

Значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  в большинстве образцов возрастают по мере увеличения содержания карбонатного материала в брекчии (рис. 5). Этот тренд, может рассматриваться как линия смешения двух различных фаз, представляющих, по-видимому, генетически различные виды карбонатного вещества. Первая, фоновая (А,  $\delta^{13}\text{C} = -2 \pm 2‰$ ), возможно, отвечает седиментогенным и аутигенным карбонатам, выносимым из толщи осадков, а вторая (Б,  $\delta^{13}\text{C} > 9‰$ ) образуется на поверхности вулкана при упаривании грязевулканических вод. Участие в карбонатной минерализации грязевулканической пульпы изотопно-тяжелых по углероду растворенных форм  $\text{CO}_2$  подтверждается



**Рис. 6.** Соотношение значений  $\delta^{13}\text{C}$  в TDIC и в  $\text{CaCO}_3$  глинистой пульпы.

1 – интервал значений; 2 – среднее; пунктиром показана линия корреляционного тренда.

корреляцией максимальных значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  и  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  (рис. 6).

Изотопный состав кислорода карбонатного материала глинистой пульпы меняется в интервале значений от +28.2 до +33.0‰. Такие значения схожи с величинами  $\delta^{18}\text{O}$ , наблюдаемыми в карбонатах морского генезиса. Однако, учитывая поликомпонентный состав исследуемого карбонатного материала, а также высокие (от +0.7 до +10.0‰) значения  $\delta^{18}\text{O}$  в грязевулканических водах [Лаврушин и др., 2005], судить об условиях формирования карбонатов глинистой пульпы не представляется возможным. Стоит также отметить, что часто самые высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  характерны для карбонатов на тех вулканах, где были обнаружены воды с наиболее высокими значениями  $\delta^{18}\text{O}$  (вулканы Карabetова гора, Шуго, Бугазский и др.).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

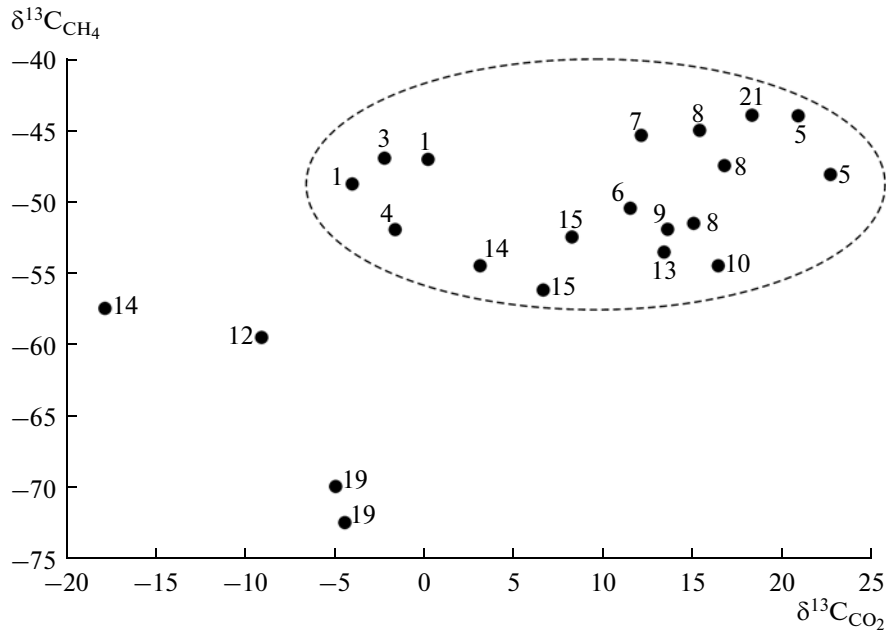
Термодинамические расчеты, проведенные более 50 лет назад, показали, что в ходе изотопного обмена в системе  $\text{CO}_2\text{—CH}_4$  в метане преимущественно накапливается легкий ( $^{12}\text{C}$ ), а в углекислоте – тяжелый ( $^{13}\text{C}$ ) изотоп углерода [Bottinga, 1969]. Поэтому частое сонахождение обедненного  $^{13}\text{C}$  метана и обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислоты никогда не являлось геохимической загадкой. Наряду с грязевыми вулканами такая ассоциация установлена в залежах природного газа [Wasserburg et al., 1963; Milkov, 2011], в морских осадках, богатых

органическим веществом [Nissenbaum et al., 1972], в гиперэвтрофных озерах [Gu et al., 2004]. Обогащенные  $^{13}\text{C}$  диагенетические карбонаты рассматриваются как признак генерации метана в древних осадках и в тех случаях, когда метан как таковой в них отсутствует [Murata et al., 1967; Покровский, 1980].

Сложной проблемой, однако, является причина широких вариаций изотопного состава углерода в углекислоте грязевых вулканов, расположенных на сравнительно небольшой территории и, по-видимому, связанных с общим источником. Если в метане большинства грязевых вулканов Таманского полуострова величины  $\delta^{13}\text{C}$  укладываются в диапазон ~10‰, то в углекислом газе тех же вулканов разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  достигают 40.6‰ (рис. 7), а в растворенном неорганическом углероде (TDIC) составляет 47.3‰, при преобладании ультравысоких величин  $\delta^{13}\text{C} > 10‰$  (см. табл. 2).

Существуют четыре основных способа получения углекислоты, резко обогащенной тяжелым изотопом углерода: 1) изотопный обмен в системе  $\text{CO}_2\text{—CH}_4$ ; 2) анаэробная микробная ферментация органического вещества с образованием обедненного  $^{13}\text{C}$  метана и обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислоты в пропорции ~3 : 1; 3) микробальное восстановление  $\text{CO}_2$  до метана и 4) дегазация раствора, пересыщенного углекислотой. Последний из этих механизмов представляется маловероятным – во-первых потому, что фракционирование изотопов углерода в системе  $\text{CO}_2$  (газ) – TDIC сравнительно невелико, а во-вторых потому, что в этом случае увеличение значений  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  должно было бы сопровождаться уменьшением содержания TDIC, тогда как на самом деле между этими величинами существует положительная корреляция (рис. 8). Сделать выбор между тремя другими механизмами, однако, трудно.

Соизмеримый с грязевыми вулканами разброс величин  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) характерен для поровых вод осадков, диагенез которых протекает в анаэробных условиях и сопровождается метанообразованием. В поровых водах Саанич-Фьорда на западе Канады этот разброс охватывает интервал от –37.1 до +17.8‰, причем во всех изученных колонках мощностью до 35 м значения  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) увеличиваются с глубиной [Nissenbaum et al., 1972]. Это позволило авторам предположить, что метан в осадках генерируется путем восстановления углекислоты, а большой разброс величин  $\delta^{13}\text{C}$  является следствием исчерпания ограниченного резервуара изотопно-легкой ( $\delta^{13}\text{C} < -25‰$ ) углекислоты, образованной в результате окисления органического вещества (и, возможно, метана) сульфатредуцирующими бактериями. Расчет по формуле Рэлля показывает, что величины  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) = 15–20‰ при факторе фракционирования

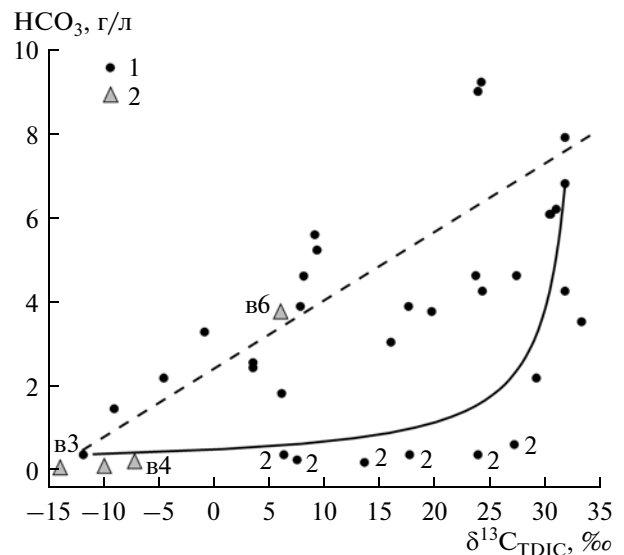


**Рис. 7.** Соотношение величин  $\delta^{13}\text{C}$  в углеродсодержащих газах вулканов Тамани. Пунктиром околнурена область типичных значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

$\alpha = 1.051$  соответствуют примерно 50-процентному истощению резервуара углекислоты. Однако ожидаемого уменьшения концентрации TDIC при этом не наблюдалось – напротив, значения  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) увеличивались параллельно с увеличением концентрации TDIC [Nissenbaum et al., 1972]. Из этого следует, что изотопный состав углерода в углекислоте контролировался в данном случае не процессом рэлеевского истощения, а смешением углекислоты из разных источников: изотопно-тяжелой, которая генерировалась (не ясно каким способом) на некоторой глубине, и изотопно-легкой, роль которой увеличивалась при подъеме к поверхности. Интересно отметить, что образование метана не всегда сопровождается появлением в осадках резко обогащенной  $^{13}\text{C}$  углекислоты. Например в богатых метаном осадках Гватемальского желоба (в некоторых скважинах толщина сплошных метангидратов достигает 3 м) изотопный состав углерода в  $\text{CO}_2$  варьирует в области отрицательных значений  $\delta^{13}\text{C}$  – от  $\sim 0$  до  $-23\text{‰}$  [Галимов, Шабеева, 1985].

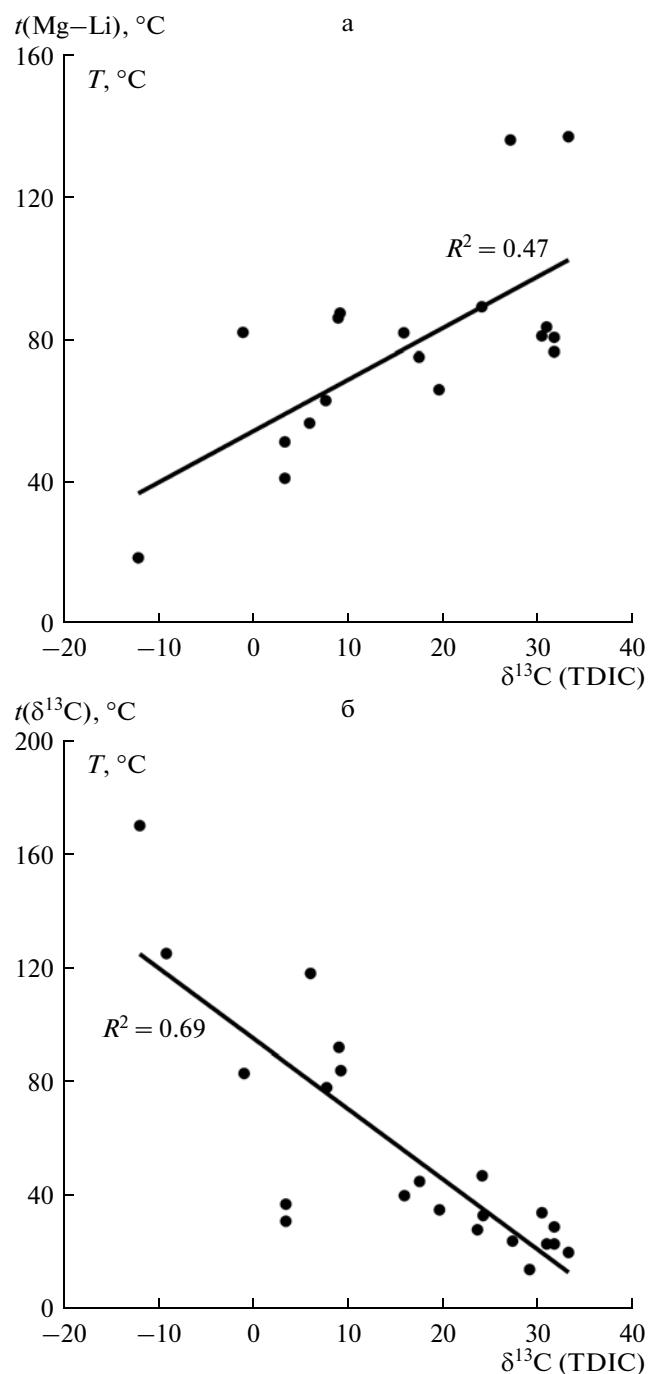
Причиной широких вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  теоретически могут быть различные температуры изотопного обмена в системе  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  или температуры ферментативного метаногенеза на разных глубинах. Средние температуры, измеренные гидрохимическими и изотопными термометрами достаточно близки:  $77 \pm 28^\circ\text{C}$  (формула 1);  $67 \pm 39^\circ\text{C}$  (формула 3);  $55 \pm 41^\circ\text{C}$  (формула 4). Они хорошо согласуются также с данными по скважинным газам Азербайджана, согласно которым обогащенная  $^{13}\text{C}$  (“изотопно-тяжелая”) углекислота образуется

в результате биодегградации углеводородов на верхней границе зоны нефте-газогенерации при температурах от  $30$  до  $70^\circ\text{C}$  [Фейзулаев, Мовсумова, 2010; Milkov, 2011]. Парадокс, однако, заклю-



**Рис. 8.** Соотношение концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и величины  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) в грязевулканических (1) и поверхностных (2) водах.

Пунктиром показана линия тренда (без учета фигуративных точек в Гладковский), сплошной – расчетная линия смешения грязевулканических (изотопно-тяжелых по углероду и богатых  $\text{HCO}_3^-$ ) и поверхностных (с низкой концентрацией  $\text{HCO}_3^-$  и отрицательными значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ).



**Рис. 9.** Соотношения значений  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) и температур флюидогенерации, рассчитанных по гидрохимическому (Mg–Li) (а) и “изотопному” ( $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CH}_4\text{--CO}_2\text{--HCO}_3$ )) (б) геотермометрам.

Линиями показаны функциональные зависимости параметров.

чается в том, что значения  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) положительно коррелируют с температурами, рассчитанными по гидрохимическим термометрам, и отрицательно с температурами, рассчитанными по “изотопному” термометру (рис. 9 а, б). Решить этот

парадокс непросто, поэтому целесообразно рассмотреть оба варианта.

Отрицательная корреляция  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) с температурой изотопного фракционирования в системе TDIC– $\text{CH}_4$  тривиальна – положительной зависимости между этими величинами не может быть. Исходя из этой зависимости, можно предположить, что в нижних горизонтах грязевулканической системы образуется не обогащенная, а обедненная  $^{13}\text{C}$  углекислота, которая при подъеме к поверхности смешивается с изотопно-тяжелой углекислотой, формирующейся при более низких температурах. Однако процессы дегазации и постепенного восстановления  $\text{CO}_2$  до метана в качестве причин обогащения углекислоты  $^{13}\text{C}$  можно исключить, так как концентрация TDIC при частичном восстановлении или дегазации увеличиваться не может (см. рис. 8). В целом, этот вариант кажется менее вероятным, так как изотопно-легкая углекислота в грязевых вулканах скорее ассоциирует с обедненным  $^{13}\text{C}$  “микробийным” метаном, образование которого обычно происходит на небольших глубинах.

Положительная корреляция Mg–Li-температуры и значений  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) не может быть следствием собственно температурной зависимости величины изотопного фракционирования между углекислотой и метаном. Эффект в этом случае был бы обратным, так как изотопный состав метана (доминирующая фаза) варьирует слабо, а изотопное фракционирование между углекислотой и метаном с уменьшением температуры увеличивается (см. формулы 3 и 4). Однако температура косвенно может указывать на глубину флюидогенерации: максимально обогащенная  $^{13}\text{C}$  углекислота в этом случае должна рассматриваться как более глубокий компонент, который при подъеме к поверхности смешивается с обедненной  $^{13}\text{C}$  углекислотой, образующейся в результате окисления метана и/или органического вещества.

Действительно, на рис. 8 видно, что наблюдаемая зависимость  $\text{HCO}_3^- - \delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  (пунктирная линия) напоминает линию смешения глубоких грязевулканических вод, богатых изотопно-тяжелым растворенным гидрокарбонатом, с бедными  $\text{HCO}_3^-$  водами, TDIC которых характеризуется отрицательными значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Последние по изотопным характеристикам близки к поверхностным водам. Однако полученная зависимость по своей конфигурации резко отличается от теоретической линии смешения (сплошная, см. рис. 8) крайних типов вод. Таким образом, процессы смешения, обеспечивающие разнообразие значений  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) и концентраций  $\text{HCO}_3^-$ , не могут быть описаны простой моделью двухкомпонентного смешения флюидных систем.

По сути различия в представленных выше двух вариантах интерпретации сводятся к выбору предпочтительного геотермометра — изотопно-углеродного или гидрохимических (Mg-Li и Na-Li). Авторы данной работы считают, что в сравнении с “изотопным” геотермометром гидрохимические более адекватно характеризуют относительные вариации температуры флюидогенерации в грязевулканических системах. Это подтверждает проведенный ранее анализ взаимоотношений Mg-Li-температур с различными геохимическими характеристиками грязевулканических флюидов [Лаврушин и др., 2003; 2005]. В частности, прямая зависимость величин  $\delta^{18}\text{O}$  в воде от Mg-Li-температур отражает направленность температурно-зависимых реакций изотопно-кислородного обмена в системе “вода—порода”, обеспечивающих формирование грязевулканических вод с высокими значениями  $\delta^{18}\text{O}$  (до +10‰).

Поэтому представления о связи изотопно-тяжелой углекислоты с более высокотемпературными флюидными системами представляются более убедительными, хотя мы и не можем однозначно определить механизм формирования такой  $\text{CO}_2$ . По-видимому, в пределах температурных границ “нефтяного окна” (~60–120°C) существует стадия преобразования органического вещества с выделением значительных количеств изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Локализация на сравнительно небольшой площади, сходство морфологии, геологического строения и типа активности заставляют искать общие корни и единый механизм образования грязевых вулканов Таманского полуострова. Вариации химического и изотопного состава в грязевулканических флюидах, однако, столь велики, что свести их образование к каким-то простым схемам не удастся. Судя по результатам оценок пластовых температур с использованием Mg-Li-геотермометра, можно предполагать формирование водной фазы флюида в диапазоне от ~20 до 140°C, а по Na-Li-геотермометру — до 192°C. Но не ясно, чем обусловлены эти различия — наличием корней грязевых вулканов на совершенно разных глубинах — от первых сотен метров до 5 и более км или постепенным остыванием поднимающегося с больших глубин флюида в промежуточных резервуарах.

Последний вариант полностью исключить нельзя. Однако возникает вопрос — какие компоненты флюида унаследованы из зоны генерации, и в какой мере его состав трансформирован при подъеме к поверхности. Метан — основной компонент газовой фазы ( $87.5 \pm 5.1\%$ ) характеризуется в большинстве вулканов достаточно однообразными значениями  $\delta^{13}\text{C} = -52.4 \pm 5.4\%$ , ти-

пичными для большинства промышленных газовых месторождений. Можно предполагать, что он образуется термokatалитическим способом в условиях катагенеза. Вместе с тем, в газах вулкана Гнилая Сопка обнаружен значительно более “легкий” метан ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -72.5$  и  $-70.0\%$ ), свидетельствующий о его микробиальном образовании близ поверхности земли.

В окисленных формах углерода разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  существенно больше, чем в метане: в  $\text{CO}_2$  он достигает 40.6‰, а в TDIC — 47.3‰. Наиболее высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  (TDIC) установлены в водах, Mg-Li-температуры которых достигают максимальных значений. Из этого следует, что обогащенная  $^{13}\text{C}$  углекислота формируется на относительно большой глубине, вероятно, одновременно с метаном, а обедненная  $^{13}\text{C}$  является продуктом окисления органического вещества и/или метана в промежуточных резервуарах, располагающихся ближе к поверхности. Следует подчеркнуть, что обеднение углекислоты тяжелым изотопом углерода при подъеме к поверхности не может быть следствием изменения температурных условий изотопного фракционирования в системе  $\text{CO}_2\text{—CH}_4$  — в этом случае эффект был бы обратным. Нельзя также исключить, что глубины формирования грязевулканических вод и газов могут различаться.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-05-00225 и 11-05-00590).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.
- Войтов Г.И. О химических и изотопно-углеродных нестабильностях грифонных газов грязевых вулканов (на примере Южно-Каспийской и Таманской грязевулканической провинций) // Геохимия. 2001. № 4. С. 422–433.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Галимов Э.М., Шаббаева И.Ю. Изотопный состав углерода  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в осадочных отложениях Гватемальского жлоба (84-я экспедиция Проекта глубоководного бурения) // Геохимия. 1985. № 6. С. 850–857.
- Гемп С.Д., Дуброва Н.В., Несмелова З.Н. и др. Изотопный состав углерода углеродсодержащих газов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1970. № 2. С. 243–247.
- Керимов В.Ю., Рачинский М.З. Геофлюидодинамика нефтегазоносных подвижных поясов. М.: ООО “Издательский дом Недра”, 2011. 599 с.
- Кропоткин П.Н., Валяев Б.М. Геодинамика грязевулканической деятельности (в связи с нефтегазоносностью) // Геологические и геохимические основы нефти и газа. Киев: Наукова думка, 1981. С. 45–49.

- Лагунова И.А.* О генезисе CO<sub>2</sub> в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // *Геохимия*. 1974. № 11. С. 1711–1716.
- Лагунова И.А., Гемп С.Д.* Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // *Сов. геология*. 1978. № 8. С. 108–125.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л.* Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // *Литология и полез. ископаемые*. 1996. № 6. С. 625–647.
- Лаврушин В.Ю., Корф А., Deyhle A., Степанец М.И.* Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // *Литология и полез. ископаемые*. 2003. № 2. С. 147–182.
- Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С.* Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // *Литология и полез. ископаемые*. 2005. № 2. С. 143–158.
- Маринин А.В., Расцветов Л.М.* Структурные парагенезы Северо-Западного Кавказа // *Проблемы тектонофизики. К сорокалетию создания М.В. Гзовским лабораторией тектонофизики в ИФЗ РАН*. М.: Изд-во ИФЗ РАН, 2008. С. 191–224.
- Покровский Б.Г.* Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. Тр. ГИН РАН; Вып. 535. М: Наука, 2000. 228 с.
- Покровский Б.Г.* Условия образования диагенетических карбонатов кайнозойских отложений о. Карагинского (Восточная Камчатка) // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1980. № 12. С. 88–98.
- Попков В.И.* Чешуйчато-надвиговое строение Северо-Западного Кавказа // *ДАН*. 2006. Т. 411. № 2. С. 223–226.
- Фейзуллаев А.А., Мовсумова У.А.* Природа изотопно-тяжелого углерода углекислого газа и бикарбонатов вод грязевых вулканов Азербайджана // *Геохимия*. 2010. № 5. С. 551–557.
- Тектоника южного обрамления Восточно-Европейской платформы (Объяснительная записка к тектонической карте Черноморско-Каспийского региона. Масштаб 1 : 2500000) / Под ред. Хаина В.Е., Попкова В.И. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2009. 213 с.
- Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М: Мир, 1972. 400 с.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманской области, атлас. Киев: Наукова думка, 1986. 148 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев А.Д. и др.* Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоспособностью. Баку: “ЭЛМ”, 1980. 165 с.
- Bottlinga Y.* Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-CO<sub>2</sub>-graphite-methane-hydrogen and water vapour // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1969. V. 33. P. 49–64.
- Deines P.* Mantle carbon: concentration, mode of occurrence, and isotopic composition. In: *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources* / Eds Schidlowski M., Golubic S., Kimberley M.M. et al. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. P. 133–146.
- Deines P.* The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths // *Earth-Sci*. 2002. Rev. 58. P. 247–278.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R.S.* Stable Carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1974. V. 38. P. 1147–1164.
- Fouillac C., Michard G.* Sodium/litium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs // *Geothermics*. 1981. V. 10. P. 55–70.
- Gu B., Schelske C.L., Hodell D.A.* Extreme <sup>13</sup>C enrichments in a shallow hypereutrophic lake: Implications for carbon cycling // *Limnol. Oceanogr*. 2004. V. 49. P. 1152–1159.
- Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Pokrovskii B.G., Polyak B.G.* Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 486–496.
- Kharaka Y.K., Mariner R.H.* Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. In.: *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. NY.: Springer-Verlag, 1989. P. 99–117.
- Milkov A.V.* Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 184–207.
- Murata K.J., Friedman I.I., Madsen B.M.* Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocen formation of California and Oregon // *Science*. 1967. V. 156. P. 1484–1486.
- Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H.* Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide // *Earth and Planetary Sci. Letters*. 1974. V. 22. P. 169–176.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R.* Early diagenesis in reducing fiord Saanich Inlet, British Columbia. 1. chemical and isotopic changes in major components of interstitial water // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 9. P. 1007–1027.
- Taylor B.E.* Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H and S // *Rev. Mineral*. 1986. V. 16. P. 185–226.
- Pineau F., Javoy M.* Carbon isotopes and concentrations in mid-ocean ridge basalts // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1983. V. 46. P. 371–379.
- Pineau F., Javoy M.* Strong degassing at ridge crests: The behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, mid-atlantic Ridge // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1994. V. 123. P. 179–198.
- Wasserburg G. J., Mazor E., Zartman R. E.* Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases // *Earth Science and Meteorites* / Eds Geiss J., Goldberg E.D. Amsterdam: Elsevier, 1963. P. 219–227.