

УДК 550.4

## ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ И РЕГИОНАЛЬНЫЕ ТРЕНДЫ. СООБЩЕНИЕ 2. ГЕНЕЗИС ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ И РЕГИОНАЛЬНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ<sup>1</sup>

© 2022 г. В. Ю. Лаврушин<sup>a, b, \*</sup>, А. С. Айдаркожина<sup>a</sup>, Э. В. Сокол<sup>b, \*\*</sup>,  
Г. А. Челноков<sup>a</sup>, О. Л. Петров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Геологический институт РАН (ГИН РАН), Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН),  
просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: v\_lavrushin@ginras.ru

\*\*e-mail: sokol\_ag@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Проанализированы химические и изотопные ( $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^2\text{H}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\delta^{15}\text{N}$  в  $\text{N}_2$ ) характеристики воды и газа из 42 грязевых вулканов Керченско-Таманской области (Крымско-Кавказский регион). Анализ пространственных трендов изменения геохимических характеристик грязевулканических вод и газов, а также оценки пластовых температур, выполненные по Mg-Li геотермометру, позволяют связать грязевулканические флюиды с отложениями майкопской серии, мощность которых в исследуемом регионе варьирует от 1 до 5–6 км. Показано, что в центральной части Керченско-Таманской области рост концентраций  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , значений  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$ , а также снижение концентраций  $\text{Cl}^-$  и значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  в воде и газах коррелируются с увеличением мощности отложений майкопской серии. Тогда как на периферии этой области – в предгорных районах Кавказа и Крыма, эта корреляция утрачивается. В предгорьях грязевулканические системы испытывают воздействие активных тектонических процессов, вследствие чего в состав их флюидов вносят вклад дополнительные (более “высокотемпературные”) источники воды и газа. На примере газов Керченско-Таманской области впервые показано, что обогащение грязевулканических флюидов изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  до +22.8‰;  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  до +38.9‰) происходит в узком интервале пластовых температур (40–80°C). При более высоких температурах процессы выделения изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$  прекращаются. Эти тенденции позволяют предполагать, что  $\text{CO}_2$  с высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  связана с процессами биодегградации углеводов. С использованием  $\delta^{13}\text{C}$  (в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) и  $\delta^2\text{H}$  (в  $\text{CH}_4$ ) систематики показано, что в вещественном балансе  $\text{CH}_4$  могут участвовать, как минимум, три источника метана: микробиальный (первичный), “биодеградационный” (вторичный) и термогенный. При этом доля вторичного метана в отдельных случаях может достигать почти 100%. В исследуемых грязевулканических газах впервые был определен изотопный состав молекулярного азота. Значения  $\delta^{15}\text{N}$  меняются от –5.2 до –0.1‰ ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.3 \pm 0.9\text{‰}$ ,  $n = 35$ ) и указывают на значительную примесь неатмосферного азота. Обратная зависимость, обнаруженная между величинами  $\delta^{15}\text{N}$  в  $\text{N}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  и расчетными температурами флюидогенерации ( $t(\text{Mg-Li})$ ), позволяет связать генезис этого азота с процессами преобразования органического вещества в ходе литогенеза осадков.

**Ключевые слова:** грязевые вулканы, стабильные изотопы C, H и N в природных газах, Керченский полуостров, Таманский полуостров.

**DOI:** 10.31857/S0024497X22010062

Данная работа продолжает цикл исследований, направленных на изучение геохимической специфики грязевулканических эманаций вулканов Керченско-Таманской грязевулканической

области [Лаврушин и др., 2021]. В этом сообщении обобщены данные о газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области, полученные в 2001–2020 гг. Здесь также рассматриваются региональные газо-гидрохимические тренды, характеризующие пространственную вариабельность состава грязевулканических флюидов.

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0024497X22010062 для авторизованных пользователей.

Надо заметить, что некоторые аспекты изотопных и химических особенностей грязевулканических газов до сих пор оставались малоизученными или дискуSSIONными. Это в первую очередь касается проблемы происхождения изотопно-тяжелой по углероду  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} > 0\text{‰}$ ), часто обнаруживающейся в грязевулканических газах [Валяев и др., 1985; Kikvadze et al., 2010; Лаврушин, 2012; Киквадзе и др., 2014; Гулиев и др., 2013; Алиев и др., 2015; Ершов, Левин, 2016]. По данным исследования скважинных газов различных нефтегазоносных провинций, такая  $\text{CO}_2$  является продуктом биодеградационных тяжелых углеводородов [Milkov, 2011], в процессе которой помимо углекислоты также выделяется значительное количество вторичного<sup>2</sup> (“биодеградационного”) метана [Milkov, Etiope, 2018; Snodgrass, Milkov, 2020]. Однако полученные ранее результаты исследования грязевулканических газов Керченско-Таманской области [Лаврушин, 2012; Киквадзе и др., 2014] не в полной мере согласовывались со скважинными наблюдениями. Кроме того, до сих пор не был изучен изотопный состав азота ( $\delta^{15}\text{N}$ ), присутствующего в качестве примеси в составе грязевулканических газов Керченско-Таманской области.

В связи с этим, целью данной работы является анализ региональных закономерностей изменения изотопных и химических характеристик газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области, а также определение генезиса основных компонентов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ) грязевулканических газов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Керченско-Таманской области было опробовано 42 грязевых вулкана и 2 газифицирующие скважины (рис. 1, [Лаврушин и др., 2021, табл. 1]). Пробы газа отбирались методом вытеснения в стеклянные боксы объемом 50 мл. На каждой точке опробования отбиралось от 3 до 5 таких боксов, которые затем в лабораторных условиях расходовались на определение химического состава газа, изотопных характеристик углерода в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а также изотопных характеристик азота. На вулканах также отбирались пробы воды для определения изотопных характеристик углерода в воднорастворенных формах  $\text{CO}_2$ . Эти определения выполнялись одновременно с определением изотопного состава Н и О воды. Методика отбора водных проб подробно описана в Сообщении 1 [Лаврушин и др., 2021].

<sup>2</sup> В данной работе мы различаем: микробный (первичный) метан, образующийся при разложении органического вещества осадочных пород в процессе жизнедеятельности бактерий; термогенный – выделяющийся при термическом разложении керогена осадочных пород; и вторичный или “биодеградационный” метан, образующийся при бактериальном разложении тяжелых фракций углеводородов нефтяного ряда в верхних частях осадочного разреза.

Определение химического состава газовой фазы выполнялось в ЦКП ГИН РАН на газовых хроматографах Кристалл 2000м и Кристалл5000 методом абсолютной калибровки по каждому компоненту. Для калибровки использовались газовые смеси известного состава. Суммарная ошибка определения состава газов была не хуже 2–3 об. %.

Определение значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а также в водорастворенных формах  $\text{CO}_2$  (TDIC – total inorganic dissolved carbon) выполнялось в Лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН (ЦКП ГИН РАН, г. Москва) на масс-спектрометре Delta-V-Advantage с предварительным разделением газов на газовом хроматографе Trace GC Ultra. Результаты определений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  приведены относительно стандарта V-PDB. Погрешность определений  $\delta^{13}\text{C}$  была не хуже  $\pm 0.2\text{‰}$ .

Определение изотопного состава водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в метане было выполнено для 8 вулканов Таманского полуострова в Институте морских и атмосферных исследований Утрехта (IMAU, Нидерланды) на масс-спектрометре MAT 253. Погрешность измерений была не хуже  $\pm 1\text{‰}$ .

Определение изотопного состава азота в исследуемых газах (далее  $\delta^{15}\text{N}$ ) было выполнено в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) на масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890 (ГХ), масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен) и газового коммуникатора GC Combustion Interface II (ThermoFinnigan, Германия, Бремен). В качестве стандарта использовался атмосферный воздух ( $\delta^{15}\text{N}_{(\text{N}_2\text{air})} = 0\text{‰}$ ). Погрешность измерения составляла  $\pm 0.3\text{‰}$ . Результаты приведены в табл. 1.

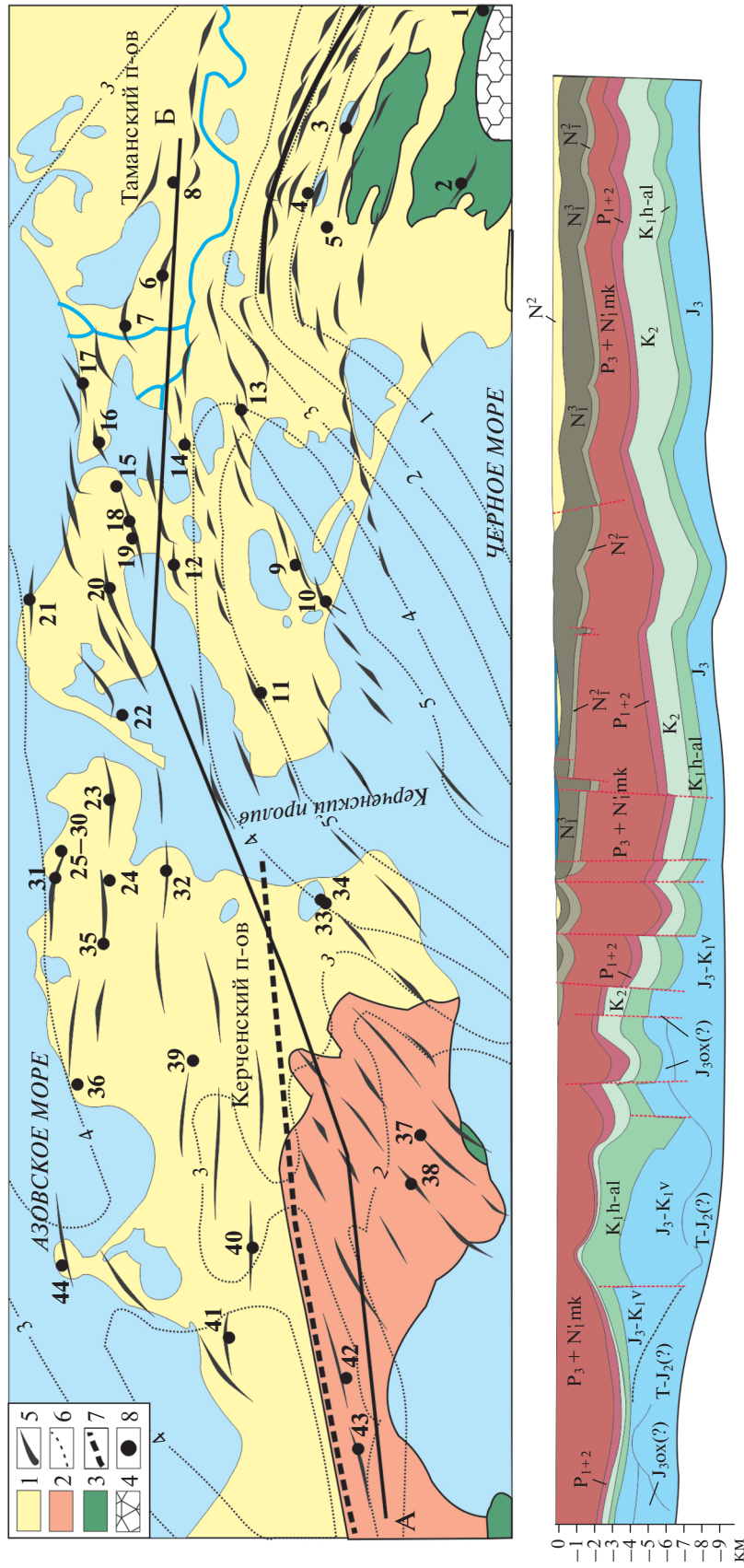
В данном сообщении также обсуждаются региональные тренды изменения состава и изотопных характеристик грязевулканических вод, результаты определения которых обсуждались в Сообщении 1 [Лаврушин и др., 2021]. Полная база данных приведена в Приложении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Геохимические особенности грязевулканических газов*

Исследованию геохимических особенностей газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области посвящено довольно много работ [Шнюков и др., 1986, 2005; Валяев и др., 1985; Лаврушин и др., 1996; Лаврушин, 2012; Киквадзе и др., 2014 и др.]. Поэтому здесь дадим только краткую их характеристику.

В составе свободной газовой фазы, как правило, доминирует метан, доля которого в некоторых пробах достигает 98% (см. табл. 1). Вместе с тем, на отдельных вулканах встречаются и более низкие его концентрации – 40–80 и даже 19.6% (вул-



**Рис. 1.** Схема опробования грязевых вулканов Керченско-Таманской области, геологическая информация приведена по [Шнюков и др., 1986]. 1–3 – выходы отложений разного возраста: 1 – позднемиоцен–четвертичного, 2 – майкопской серии, 3 – мелового возраста; 4 – антиклинорий Большого Кавказа; 5 – оси антиклинальных складок; 6 – изопахиты мощностей отложений майкопской серии [Туголесов, 1985]; 7 – разломные нарушения; 8 – пункты опробования (цифры около точек соответствуют столбцу 1 в табл. 1); А-Б – линия геологического профиля.

Таблица 1. Химические (в %) и изотопные характеристики газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar*	N <sub>2</sub>	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB			δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰
													CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC	
Вулканы Таманского полуострова																
1	10-20	Шапсугский	08.07.2020	92.95	4.69	0.071	н.о.	н.о.	0.024	–	1.97	–1.9	–30.0	–16.6	–1.7	–
2	47/01	Семигорский	22.08.2001	92.29	6.87	н.о.	н.о.	н.о.	–	0.001	0.84	–	–38.5	–0.5	–	–
2	14-1/09	Семигорский, сальза 1	09.07.2009	78.70	17.4	0.01	0.0014	–	–	0.024	0.76	–	–48.8	–3.9	9.1	–
2	14-3/09	Семигорский, сальза 3	09.07.2009	88.06	8.0	0.01	0.0021	–	–	0.021	1.00	–0.9	–47.0	0.3	8.9	–166
2	11-20	Семигорский	08.07.2020	84.65	13.42	0.011	0.0002	н.о.	0.123	–	4.92	–	–43.4	–3.2	8.5	–
3	48/01	Гладковский, центральная сальза	23.08.2001	95.83	1.24	н.о.	н.о.	–	–	0.004	2.93	–	–33.8	6.6	–	–
3	2/09БГ	Гладковский, центральный, сальза 1	03.07.2009	91.50	1.7	0.085	0.0030	–	–	0.018	3.33	–2.9	–34.6	–22.1	27.0	–162
3	13-20	Гладковский, центральный, сальза А	09.07.2020	95.51	0.58	0.091	н.о.	н.о.	0.055	–	3.48	–	–33.6	–	–0.3	–
3	13-20-1	Гладковский, центральный, сальза Б	09.07.2020	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–32.6	–	31.5	–
3	13-20-2	Гладковский, северная группа сальз	09.07.2020	92.660	0.47	0.108	0.021	н.о.	0.100	–	6.80	–	–	–	23.3	–
4	49/01	Шуго	23.08.2001	94.07	5.45	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.48	–	–40.1	8.6	–	–
4	3-1/09БГ	Шуго	03.07.2009	91.24	4.5	0.0031	н.о.	–	–	0.023	1.49	–3.6	–46.9	–2.1	33.1	–187
4	14-20	Шуго	09.07.2020	89.45	5.88	0.004	0.028	н.о.	0.015	–	4.55	–	–34.3	16.3	26.1	–
5	50/01	Восток	23.08.2001	91.11	8.15	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.74	–	–	–	–	–
5	15/09	Восток	10.07.2009	89.53	6.9	0.02	0.0044	–	–	0.018	0.83	–2.1	–52.0	–1.5	7.6	–
5	15-20	Восток	09.07.2020	91.93	7.17	0.024	н.о.	0.051	0.012	–	0.54	–	–45.9	–7.6	6.9	–
6	63/01	Гнилая, южная группа	27.08.2001	98.36	0.86	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.78	–	–56.3	–13.1	–	–
6	9-2/09БГ	Гнилая, центр, сальза рядом с озером	07.07.2009	95.32	0.80	0.0033	0.0040	–	–	0.027	1.08	–	–	–	3.3	–
6	9-3/09	Гнилая, южная группа	07.07.2009	96.27	0.46	0.0032	0.0018	–	–	0.046	1.02	–5.2	–72.5	–4.4	3.3	–216
6	9-1/09	Гнилая	07.07.2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–70.0	–4.9	–4.8	–
6	2-20	Гнилая, южная группа сальз	05.07.2020	89.760	1.40	0.004	н.о.	н.о.	0.244	–	6.66	–	–62.5	–	10.8	–
6	2-20-2	Гнилая северная	05.07.2020	86.87	0.73	0.0027	н.о.	0.45	0.076	–	9.04	–	–64.0	–	7.4	–

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar* <sup>†</sup>	N <sub>2</sub>	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB			δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰
													CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC	
7	62/01	Миска	27.08.2001	97.49	1.90	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.61	–	–	–	–	
9	52/01	Поливадина	24.08.2001	87.59	11.89	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.52	–	–	–	–	
9	5/09	Поливадина	06.07.2009	79.56	15.92	0.0010	0.0007	–	–	0.020	0.95	–	–	–	–	
9	8-20	Поливадина	07.07.2020	86.65	7.66	0.0009	0.026	н.о.	0.091	–	5.05	–2.8	–50.1	9.2	25.7	–37.2
10	51/01	Бугазский	24.08.2001	93.88	5.45	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.67	–	–	–	–	–
10	4-1/09	Бугазский	06.07.2009	89.61	6.40	0.0037	0.0020	–	–	0.031	0.96	–	–	–	–	–
10	4-2/09	Бугазский	06.07.2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–3.0	–48.1	22.8	31.6	–
10	4-3/09	Бугазский	06.07.2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–44.0	21.0	30.3	–
10	7-20	Бугазский	07.07.2020	89.53	3.66	0.0043	0.034	н.о.	0.098	–	5.64	–	–41.1	10.6	31.4	–
10	7-20-1	Бугазский центр	07.07.2020	94.86	–	0.0037	0.031	н.о.	0.0909	–	4.85	–	–41.1	8.4	–	–
11	1/09	Карabetова гора	02.07.2009	73.40	22.0	0.0038	0.0000	–	–	0.038	1.60	–2.9	–45.3	12.2	24.0	–176
11	53/01	Карabetова гора	24.08.2001	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–42.3	5.1	–	–
11	53-1/01	Карabetова гора	24.08.2001	81.79	17.68	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.53	–	–	–	–	–
11	9-20	Карabetова гора	07.07.2020	72.16	26.56	0.0058	н.о.	н.о.	0.158	–	1.177	–	–38.0	11.6	22.6	–
12	6-1/09	Шапурский	06.07.2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–45.0	15.5	31.6	–
12	6-2/09	Шапурский	06.07.2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–47.5	16.8	31.6	–
12	6-5/09	Шапурский	06.07.2009	91.92	4.8	0.0011	н.о.	–	–	0.022	0.80	–2.0	–51.5	15.1	27.2	–231
12	54/01	Шапурский	25.08.2001	95.31	4.2	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.49	–	–	–	–	–
12	18-20	Шапурский	10.07.2020	96.22	3.03	0.0015	0.0001	0.006	0.043	–	0.97	–	–49.3	–14.4	29.9	–
13	55/01	Южно-Нефтяной	25.08.2001	93.39	6.13	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.48	–	–49.8	–21.8	–	–
13	7/09	Южно-Нефтяной	06.07.2009	82.43	5.3	0.0025	–	–	–	0.065	0.71	–2.6	–52.0	–13.7	–12.1	–202
13	12-20	Южно-Нефтяной	08.07.2020	86.01	3.37	0.0015	0.029	н.о.	0.16	–	1.28	–	–47.9	5.9	–	–29.1
13	17-20	Ист. на вост. склоне Южно-Нефтяного	10.07.2020	82.720	12.34	н.о.	0.028	н.о.	0.097	–	4.76	–	–55.8	3.9	20.7	–
14	8/09	Северно-Нефтяной	06.07.2009	85.69	7.2	0.0009	0.0012	–	–	0.066	1.36	–3.3	–54.5	16.5	29.0	–
14	16-20	Северно-Нефтяной	10.07.2020	94.36	2.41	0.0035	0.02	н.о.	0.075	–	2.48	–2.1	–51.8	–7.8	26.8	–27.9
15	5-20	Ахтанисовский	06.07.2020	85.550	10.42	0.013	0.033	н.о.	0.016	–	3.67	–2.9	–40.1	4.0	–	–
16	61/01	Сопка	27.08.2001	91.72	7.32	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.96	–	–	–	–	–
16	11/09 Б	Сопка	07.07.2009	89.39	6.7	0.0047	н.о.	–	–	0.019	1.05	–1.8	–44.0	18.4	5.9	–
16	3-20	Сопка	05.07.2020	90.57	8.18	0.0043	н.о.	0.061	0.0064	–	0.68	–	–39.7	–4.3	35.2	–

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Ne	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar*	N <sub>2</sub>	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB				δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰
													CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
17	60/01	Синяя балка (Тиздар)	27.08.2001	97.08	2.34	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.57	–	–54.3	–7.1	–	–	–
18	56/01	Центральные Цимбалы	25.08.2001	95.44	1.59	н.о.	н.о.	–	–	0.15	2.82	–	–	–	–	–	–
18	17/09	Центральные Цимбалы	11.07.2009	94.66	1.8	0.0046	0.0017	–	–	0.030	0.95	–2.9	–59.5	–9	–1.1	–	–277
19	16/09	Западные Цимбалы	11.07.2009	91.16	4.1	0.0036	–	–	–	0.039	1.78	–2.3	–53.5	13.5	23.5	–	–
19	6-20	Западные Цимбалы	06.07.2020	90.04	6.27	0.003	0.04	н.о.	0.137	–	2.56	–	–52.1	8.0	24.0	–	–
20	59/01	Фонталовский	26.08.2001	94.81	4.95	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.47	–	–	–	–	–	–
21	57/01	Кучугурский	25.08.2001	87.67	7.4	н.о.	н.о.	–	–	0.013	4.91	–	–	–	–	–	–
21	13-1/09	Кучугурский	09.07.2009	79.07	16.9	0.0016	н.о.	–	–	0.016	0.79	–0.8	–54.5	3.2	19.5	–	–
21	13-2/09	Кучугурский	09.07.2009	83.14	9.9	0.0021	н.о.	–	–	0.014	4.09	–	–57.5	–17.8	–9.3	–	–
21	1-20	Кучугурский (боковая сальза)	04.07.2020	91.14	6.72	0.0033	0.037	н.о.	0.1182	–	3.13	–	–54.7	–21.7	–23.4	–	–
22	58/01	Чушка (верхняя сальза)	26.08.2001	96.33	3.04	н.о.	н.о.	–	–	0.001	0.73	–	–53.2	4.6	–	–	–
22	12/09	Чушка (верхняя сальза)	09.07.2009	92.45	3.7	0.0039	0.0037	–	–	0.024	1.68	–2.8	–56.2	6.7	15.8	–	–
22	12-1/09	Чушка (нижняя сальза)	09.07.2009	87.45	5.3	0.0017	0.0014	–	–	0.017	4.83	–	–52.5	8.3	17.4	–	–
22	4-20	Чушка (нижняя сальза)	06.07.2020	95.14	6.37	0.0038	н.о.	0.054	0.053	–	0.83	–	–50.4	–2.2	17.0	–	–
Вулканы Керченского полуострова																	
23	9-15	Еникальский	21.07.2015	95.98	2.75	0.0068	0.0009	–	–	0.022	0.68	–0.4	–42.4	–15.3	6.6	–	–
23	9-2-15	Еникальский, восточная сальза	21.07.2015	43.77	54.01	0.0034	н.о.	–	–	0.03	0.26	–	–44.8	2.9	15.5	–	–
23	26-20	Еникальский, восточная сальза	17.07.2020	51.45	47.62	0.0045	0.0001	0.3402	0.0958	–	0.44	–	–44.1	5.4	17.0	–	–
23	208-17	Еникальский	17.09.2017	91.34	2.74	0.0107	0.0019	–	–	0.038	0.89	–	–42.3	–17.2	16.4	–	–
23	208-1-17	Еникальский	17.09.2017	90.47	2.72	0.0081	0.0053	–	–	0.049	1.07	–	–38.6	–9.1	13.1	–	–
23	26-20-1	Еникальский (кратерное поле)	15.07.2020	94.41	2.80	0.004	н.о.	н.о.	0.086	–	2.46	–	–42.6	–29.0	–	–	–

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Ne	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar* %	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB				δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰
												CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
24	209-17	Нефтяной источник рядом с с. Глазовка	17.09.2017	71.94	0.35	0.0019	0.0068	–	–	0.044	12.66	–	–	–	–	–
25	3-15	Ольденбургского, сальза 1-1	20.07.2020	88.79	9.69	0.001	0.0008	–	–	0.041	–2.5	–39.8	–7.1	–	–	–
25	202-1-17	Ольденбургского, сальза 1	09.09.2017	89.65	4.05	0.013	0.0019	–	–	0.95	–	–40.4	–9.3	10.0	–	–
25	202-2-17	Ольденбургского, сальза 2	09.09.2017	83.43	11.46	0.012	0.0019	–	–	1.06	–	–40.3	–2.3	11.0	–	–
25	202-3-17	Ольденбургского, сальза 3	09.09.2017	84.70	10.26	0.011	н.о.	–	–	0.029	–	–38.4	–0.3	12.8	–	–
25	202-4-17	Ольденбургского, сальза 4	09.09.2017	91.04	3.30	0.014	0.0033	–	–	0.024	0.83	–	–19.5	12.8	–	–
25	19-20	Ольденбургского, сальза 1	12.07.2020	89.55	6.14	0.011	0.022	н.о.	0.087	–	2.731	–	–39.2	12.5	–28.6	–
25	19-20-1	Ольденбургского, сальза 2	12.07.2020	94.17	2.64	0.013	0.020	н.о.	0.088	–	3.03	–	–40.1	10.4	–	–
26	4-15	Сопка Андрусова боковая сальза	20.07.2015	85.92	13.37	0.013	н.о.	–	–	0.023	–2.4	–39.3	–5.4	9.8	–23.8	–
26	203-17	Сопка Андрусова боковая сальза	09.09.2017	80.63	15.32	0.014	0.0195	–	–	0.020	0.64	–	–38.7	10.7	–	–
26	22-20	Сопка Андрусова боковая сальза	12.07.2020	87.99	9.91	0.015	0.017	н.о.	0.069	1.90	–	–38.6	–3.6	9.8	–	–
27	201-17	Булганакская группа, небольшая сальза рядом с центральным озером	09.09.2017	90.45	3.25	0.0103	0.0012	–	–	0.024	0.77	–	–37.8	16.5	–	–
27	21-20	Центральное озеро (Булганакская группа)	12.07.2020	63.86	34.19	0.0118	н.о.	0.057	0.107	–	1.24	–1.7	–37.9	7.9	–	–
28	20-20	Сопка Павлова (озеро)	12.07.2020	59.15	40.01	0.0072	н.о.	н.о.	0.190	–	0.75	–0.1	–38.2	9.0	–	–
29	27-20	Сопка Тищенко	15.07.2020	86.6	12.51	0.008243	н.о.	0.096	0.194	–	0.79	–	–38.9	7.8	–	–
30	8-15	Тарханский	21.07.2015	80.70	18.47	0.0089	н.о.	–	–	0.01	0.57	–2.1	–	15.4	–	–

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar* %	N <sub>2</sub>	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB				δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰
													CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
31	7-15	Большой Тарханский вулкан, гл. выход (1) – травертиновый	20.07.2015	61.53	37.06	0.012	н.о.	–	–	0.02	0.51	–2.4	–39.7	–1.7	10.6	–19.3	–
31	204-17	Большой Тарханский вулкан, гл. выход (1) – травертиновый.	11.09.2017	57.25	41.68	0.012	н.о.	–	–	0.024	0.69	–	–37.5	–1.1	11.7	–	–
31	28-20	Большой Тарханский вулкан, гл. выход (1) – травертиновый.	16.07.2020	59.69	39.22	0.012	н.о.	н.о.	0.11	–	1.03	–	–38.5	0.3	14.8	–	–
31	204-1-17	Большой Тарханский, 2-ой выход	11.09.2017	49.07	49.32	0.0096	0.0036	–	–	0.071	1.03	–	–38.8	0.2	11.6	–	–
31	204-2-17	Большой Тарханский, 3-ий выход	11.09.2017	19.55	79.43	0.0040	0.0047	–	–	0.044	0.55	–	–39.7	–0.2	11.2	–	–
31	204-3-17	Большой Тарханский, 4-ый выход у склона долины	11.09.2017	37.33	61.82	0.0060	0.0017	–	–	0.032	0.47	–	–39.2	0.1	13.7	–	–
31	28-20-1	Большой Тарханский сальза на солончаке	16.07.2020	30.080	68.21	0.005	н.о.	0.582	0.040	–	1.16	–	–39.4	–0.3	9.5	–	–
32	17-15	Солдатско-Слободской	24.07.2015	96.60	1.37	0.0052	0.001	–	–	0.03	0.93	–1.9	–50.3	–22.9	19.4	–	–
32	25-20	Солдатско-Слободской	15.07.2020	97.120	0.98	0.005	0.001	н.о.	0.087	–	1.52	–	–49.2	–16.4	19.0	–27.4	–
33	19-15	Чонгеленский (Тобечик), грязевой вулкан	25.07.2015	95.54	3.15	0.0022	н.о.	–	–	0.036	0.50	–	–58.3	–15.4	20.9	–	–
33	205-17	Чонгеленский (Тобечик), грязевой вулкан	12.09.2017	88.05	6.67	0.0021	н.о.	–	–	0.032	0.60	–	–56.8	–0.7	21.0	–	–
34	19-1-15	Чонгеленский (Тобечик), нефтяной источник	26.07.2015	90.69	7.77	н.о.	0.0024	–	–	0.036	0.33	–	–52.0	–4.0	20.4	–	–
34	205-1-17	Чонгеленский (Тобечик), нефтяной источник	12.09.2017	83.91	10.76	н.о.	0.0077	–	–	0.027	0.83	–	–50.4	0.1	20.8	–	–



Таблица 1. Окончание

№ на рис. 1	№ обр.	Название вулкана	Дата отбора	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Ne	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> + Ar* %	δ <sup>15</sup> N, ‰	δ <sup>13</sup> C, ‰ PDB			δ <sup>2</sup> H (CH <sub>4</sub> ), ‰	
												CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	TDIC		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
34	23-20	Чонгеленский (Тобечик), нефтяной источник	14.07.2020	92.25	6.07	0.0018	0.084	н.о.	0.1225	—	—	—51.3	4.6	21.6	—	—
35	16-15	Бурашский	24.07.2015	95.51	1.59	0.0058	н.о.	—	—	0.03	—2.5	—37.3	—11.2	38.9	—25.6	—
35	34-20	Бурашский	18.07.2020	97.23	1.69	0.0063	0.012	н.о.	0.0773	—	—	—37.2	—2.8	36.8	—	—
36	1-2-15	Сююрташский	19.07.2015	91.06	6.05	0.0012	н.о.	—	—	0.0057	—2.3	—46.8	3.5	27.1	—	—
37	20-15	Борух-Оба, старая газифирующая скважина	26.07.2015	95.32	1.01	0.012	0.001	—	—	0.028	—2.6	—37.3	—23.8	—1.5	—	—
37	33-20	Борух-Оба, старая газифирующая скважина	14.07.2020	94.79	1.26	0.014	н.о.	0.22	0.062	—	—	—36.4	—	—2.3	—	—
38	21-15	Борух-Оба, вулкан	26.07.2015	82.15	1.82	0.015	н.о.	—	—	3.26	—3.1	—37.2	—10.4	37.2	—27.4	—
38	32-20	Борух-Оба, вулкан	17.07.2020	94.47	1.48	0.020	0.0005	н.о.	0.1014	—	—	—39.2	—15.2	7.7	—	—
39	23-15	Ист. Сеит-Эли	26.07.2015	72.81	25.55	н.о.	н.о.	—	—	0.028	—	—54.7	—5.0	8.4	—	—
40	13-15	Королёвский (озеро у подножья Королёвской сопки)	23.07.2015	33.30	64.5	н.о.	н.о.	—	—	0.017	—	—43.5	13.8	33.2	—	—
40	29-20	Королёвский (озеро у подножья Королёвской сопки)	17.07.2020	38.67	60.43	0.0031	н.о.	н.о.	0.187	—	—1.6	—44.6	14.4	26.0	—	—
41	11-15	Насырский	23.07.2015	89.60	5.63	н.о.	0.0006	—	—	0.046	—2.3	—53.4	—11.1	27.8	—31.6	—
41	207-17	Насырский	23.07.2015	83.99	7.21	н.о.	0.0025	—	—	0.044	—	—52.2	—13.5	—	—	—
41	30-20	Насырский	17.07.2020	89.330	4.88	0.003	0.013	0.671	0.034	—	—	—52.6	10.6	25.4	—32.0	—
42	10-15	Арма-Эли (боковая сальза)	22.07.2015	92.78	6.19	0.0032	н.о.	—	—	0.046	—2.1	—43.0	0.7	25.9	—26.9	—
42	31-20	Арма-Эли (боковая сальза)	17.07.2020	91.63	4.12	0.0040	н.о.	н.о.	0.103	—	—	—41.9	11.2	24.0	—	—
43	35-20	Владиславовский	20.07.2020	90.968	6.93	0.002	н.о.	0.008	0.086	—	—2.7	—57.8	2.9	15.7	—	—
44	12-15	Мыс Казантип, нефтяная скважина	23.07.2015	92.42	0.01	0.0079	н.о.	—	—	0.02	—	—39.7	—	—30.9	—28.4	—

Примечание: \* — совместное определение O<sub>2</sub> и Ar; прочерк — характеристика не определялась; н.о. — компонент не обнаружен.

кан Большой Тарханский). Это связано с ростом доли  $\text{CO}_2$ , содержание которой в таких вулканах как Большой Тарханский, Тарханский, Еникальский, Королёвский, Сеит-Эли, Карабетовский, Кучугурский, Поливадина может достигать 15–20 и даже 40–79.4%. Максимальные содержания  $\text{CO}_2$  (40–79.4%) обнаружены в газах вулканов Керченского полуострова: Большой Тарханский (до 79.4%), Королёвский (64.5%) и Еникальский (54%), из которых первые два являются травертинообразующими.

Таким образом, в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области концентрация  $\text{CO}_2$  изменяется в очень широком диапазоне значений – от ~0.47 до ~80%, и связана обратной корреляцией с концентрацией  $\text{CH}_4$ . По этому показателю газы этой области отличаются от газов грязевых вулканов Азербайджана и Грузии, где максимальная концентрация  $\text{CO}_2$ , судя по нашим определениям и ранее опубликованным данным [Якубов и др., 1980; Алиев и др., 2015; Гулиев и др., 2013], не превышает 10% и в большинстве случаев варьирует от 0.2 до 5%. Аналогами газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области, богатых  $\text{CO}_2$ , являются газы Южно-Сахалинского грязевого вулкана ( $\text{CO}_2$  до 84%), некоторых вулканов о. Тайвань ( $\text{CO}_2$  до 90%) и Ирана (в. Пиргель,  $\text{CO}_2$  до 88%) [Якубов и др., 1980; Chao et al., 2010; Ершов и др., 2011; Алиев и др., 2015; Vabadi et al., 2019].

Доля азота в составе исследуемых газов меняется от ~0.4 до 12.4%, однако обычно не превышает 2% (см. табл. 1). При этом для газов грязевых вулканов характерны низкие значения  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -отношения – от ~10 до 30 (что существенно ниже, чем в воднорастворенном воздухе  $\text{N}_2/\text{Ar} \sim 40$ ).

Концентрация гелия варьирует от 0.0009 до 0.085%. Самые высокие концентрации отмечены в газах вулкана Гладковский, тогда как в остальных вулканах они укладываются в диапазон от 0.001 до 0.015%. Ранее также было показано [Лаврушин и др., 1996], что в газах этого вулкана повышена концентрация радиогенного аргона ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 600$ ). Таким образом, вулкан Гладковский отличается от всех остальных исследованных нами объектов региона не только необычным солевым составом вод [Лаврушин и др., 2021], но и значительной примесью радиогенных He и Ar, а также аномально низкой концентрацией  $\text{CO}_2$  (0.5–1.5%).

В отдельных пробах газа обнаруживается водород. Его максимальная концентрация (0.084%) зафиксирована в пробе из вулкана Чонгеленский (нефтяной источник) (см. табл. 1). В остальных вулканах концентрация этого газа редко превышает 0.02–0.04%. Постоянное присутствие  $\text{H}_2$  характерно для вулканов, выделяющих жидкую нефть (вулканы: Насырский, Южно-Нефтяной, Северо-Нефтяной и Чонгеленский, нефтяной источник). В остальных вулканах концентрация этого газа крайне нестабильна: в пробах, ото-

бранных в разные годы, он фиксируется далеко не всегда.

#### *Вариации состава газов в пределах вулканической постройки*

Детальные исследования вариативности изотопно-геохимических характеристик компонентов грязевулканических флюидов были выполнены на вулканах Ольденбургского и Большом Тарханском. Было выяснено, что состав газов, отобранных из разных салз в пределах этих построек, не постоянен (см. табл. 1). Соотношение концентраций  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  существенно варьирует: концентрации  $\text{CH}_4$  изменяются в интервалах значений 83.4–91.0 и 19.6–57.3%, а  $\text{CO}_2$  – в интервалах 3.3–11.5 и 41.7–79.4% соответственно. Таким образом, в пределах грязевулканической постройки вариации концентрации  $\text{CO}_2$  могут составлять 30–40% от средней концентрации  $\text{CO}_2$ , зафиксированной для каждого конкретного вулкана.

Газы, богатые  $\text{CO}_2$  систематически характеризуются более низкими концентрациями He и  $\text{N}_2$  в сравнении с газами, обогащенными метаном (рис. 2). Одновременно с ростом концентрации  $\text{CO}_2$  в них происходит и снижение значений He/ $\text{N}_2$ . Этот факт указывает на то, что богатые углекислотой газы сильнее обогащены азотом, чем гелием. Поэтому пониженные значения отношения He/ $\text{N}_2$  в богатых углекислотой газах указывают на ее поступление из менее глубинного (в сравнении с метаном) источника.

Похожие по масштабам вариации концентраций  $\text{CO}_2$  (отклонение на 30–40% от среднего для конкретного вулкана) отмечаются и при сопоставлении состава проб газа, отобранных в разные годы на многих других вулканах Керченско-Таманской области (см. табл. 1). При этом газы вулканов Шуго, Восток, Чушка, Бурашский, Борух-Оба по концентрации  $\text{CO}_2$ , напротив, показывают достаточно высокую стабильность.

#### *Особенности изотопного состава углерода в $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ и TDIC, водорода в $\text{CH}_4$ и азота*

Общий диапазон величин  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  грязевулканических газов Керченско-Таманской области весьма широк – от –72.5 до –30.0‰ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -45.7 \pm 8.1\text{‰}$ ,  $n = 103$ ) (см. табл. 1). Самый тяжелый изотопный состав углерода отмечен в метане из вулканов Гладковский (–38.5...–33.8‰) и Шапсугский (–30.0‰). Также относительно высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  (–40...–37‰) характеризуются газы некоторых вулканов Керченского полуострова (Бурашский, Борух-Оба, Булганакский, Большой Тарханский).

Одновременное опробование разных салз одного и того же вулкана, а также сравнение результатов опробований, проведенных в разные годы, позволило установить, что изотопный состав уг-

лерода метана, извергаемого конкретным вулканом достаточно стабилен. Как правило, вариации величин  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  укладываются в диапазон 3–5‰ (см. табл. 1). Только на отдельных вулканах Таманского полуострова (Гладковский, Чушка, Семигорский, Бугазский) разница между крайними значениями  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  в разных сальзах достигала 10‰ (см. табл. 1).

Общий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  также широк: от  $-23.8$  до  $+22.8$ ‰ (среднее =  $-1.1 \pm 11.2$ ‰,  $n = 98$ ). При этом средние величины  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  существенно разнятся для вулканов Крыма и Тамани ( $-7.16$  и  $+6.91$ ‰ соответственно). Корреляция между величинами  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  не обнаруживается. Вместе с тем просматривается тенденция утяжеления изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$  с ростом доли  $\text{CO}_2$  в газовой фазе (рис. 3). При этом фигуративные точки составов газов, обогащенных  $\text{CO}_2$  (>20%), формируют индивидуальный более пологий тренд, в отличие от газов, содержащих <20%  $\text{CO}_2$ . Для богатых углекислотой газов характерны значения  $\delta^{13}\text{C}$  в диапазоне от  $-5$  до  $+2.9$ ‰, и только газ из Королёвского вулкана характеризуется значительно более тяжелым изотопным составом углерода  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = +13.8$ ‰). Газы, содержащие  $\text{CO}_2$  <20%, чаще характеризуются высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , достигающими  $+22.8$ ‰ в газах Бугазского вулкана.

Из приведенных выше данных следует, что примерно половина изученных проб грязевулканических газов содержит изотопно-тяжелую  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = +1...+22.8$ ‰). В отличие от достаточно стабильных изотопных характеристик углерода метана, значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  демонстрируют значительную изменчивость. Она выявляется как при одновременном опробовании разных сальз одного вулкана, так и при опробовании вулканов в разные годы (см. табл. 1). Диапазон вариаций  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  для разных вулканов изменяется в пределах от 1.2 до 36.8‰. Более широкие диапазоны значений  $\delta^{13}\text{C}$  характерны для тех вулканов, газы которых содержат  $\text{CO}_2$  < 12% (рис. 4). С ростом концентрации  $\text{CO}_2$  вариабельность величины  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  снижается и не превышает 10‰.

По значениям  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  грязевулканические газы Керченско-Таманской области схожи с газами других грязевулканических областей Кавказского региона [Гулиев и др., 2013; Лаврушин и др., 2009; наши данные]. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  в Азербайджанских вулканах изменяются от  $-61.6$  до  $-25.5$ ‰, среднее ( $X_{\text{cp}}$ ) составляет  $-48.7 \pm 5.9$ ‰ ( $n = 56$ ), а в Грузинских вулканах – от  $-53.1$  до  $-42.3$ ‰ ( $X_{\text{cp}} = -45.9 \pm 4.8$ ‰,  $n = 5$ ). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  в Азербайджанских вулканах варьируют от  $-39.4$  до  $+23.2$ ‰ ( $X_{\text{cp}} = -1.6 \pm 15.2$ ‰,  $n = 54$ ), в Грузинских вулканах – от  $-9.8$  до  $+11.3$ ‰ ( $X_{\text{cp}} = +1.1 \pm 9.4$ ‰,  $n = 4$ ).

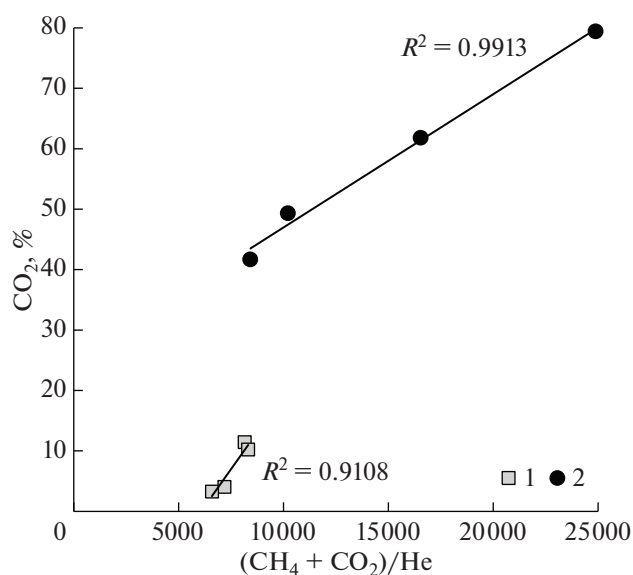
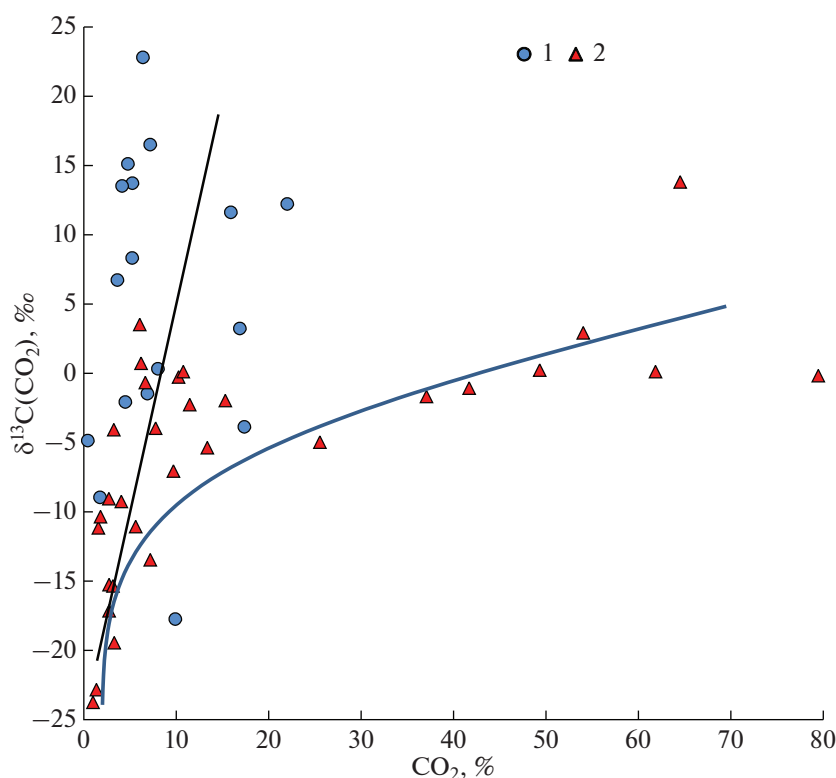


Рис. 2. Вариации концентраций  $\text{CO}_2$  и величин отношения  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)/\text{He}$  в газах грязевых вулканов Ольденбургского (1) и Большой Тарханский (2).

Общий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  в воднорастворенных формах неорганического углерода (TDIC)<sup>3</sup> составляет от  $-23.4$  до  $+38.9$ ‰ (см. табл. 1 и 1п, Приложение). Однако резко облегченный изотопный состав углерода  $\text{HCO}_3^-$  характеризует воды только двух вулканов – Кучугурского ( $\delta^{13}\text{C} = -23.4$ ‰, боковая сальза) и Южно-Нефтяного ( $\delta^{13}\text{C} = -12.1$ ‰). Поскольку их солевой состав (высокая доля  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , присутствие  $\text{H}_2\text{S}$ ) и низкие значения  $t(\text{Mg-Li})$  указывают на существенный вклад субповерхностных вод [Лаврушин и др., 2021], то эти величины могут быть исключены из массива данных. В этом случае в качестве минимального может быть принято значение  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-) = -1.7$ ‰, характеризующее воды в Шапсугского. При этом для региона в целом среднее значение  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$  составляет  $+17.9 \pm 9.2$ ‰.

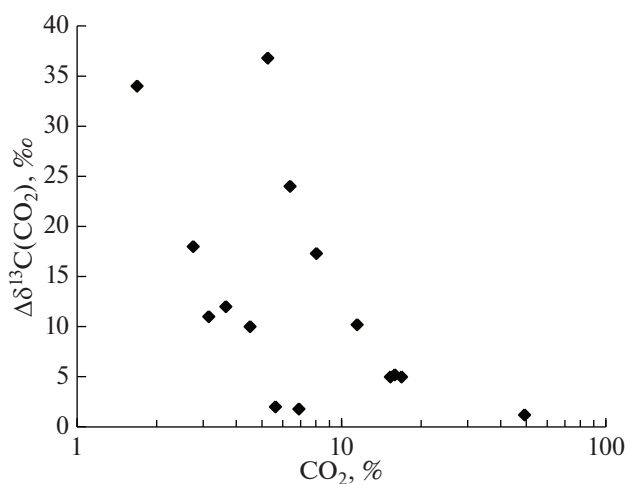
В отличие от  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_{2(\text{газ})}$  значения  $\delta^{13}\text{C}$  в воднорастворенных формах  $\text{CO}_2$  демонстрируют высокую стабильность, выявленную как при одновременном опробовании сальз в пределах одного вулкана, так и при сравнении результатов опробования одного и того же вулкана, проведенных в разные годы (см. табл. 1п, Приложение). Для каждого конкретного вулкана предельные различия между величинами  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$  редко превы-

<sup>3</sup> Поскольку грязевулканические воды характеризуются нейтральными значениями pH, доминирующей формой растворенной в воде  $\text{CO}_2$  является ион  $\text{HCO}_3^-$ . Поэтому наши определения характеризуют  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$ .



**Рис. 3.** Соотношение изотопных характеристик углерода в  $\text{CO}_2$  и концентрации  $\text{CO}_2$  в газах грязевых вулканов Керченского (1) и Таманского (2) полуостровов. Линиями показаны тенденции взаимозависимости параметров в газах с концентрацией  $\text{CO}_2 < 20\%$  (прямая) и  $> 20\%$  (парабола).

шают 3‰. Таким образом, значения  $\delta^{13}\text{C}$  в водно-растворенных формах  $\text{CO}_2$  более объективно характеризуют изотопный состав неорганических форм углерода в грязевулканических системах.

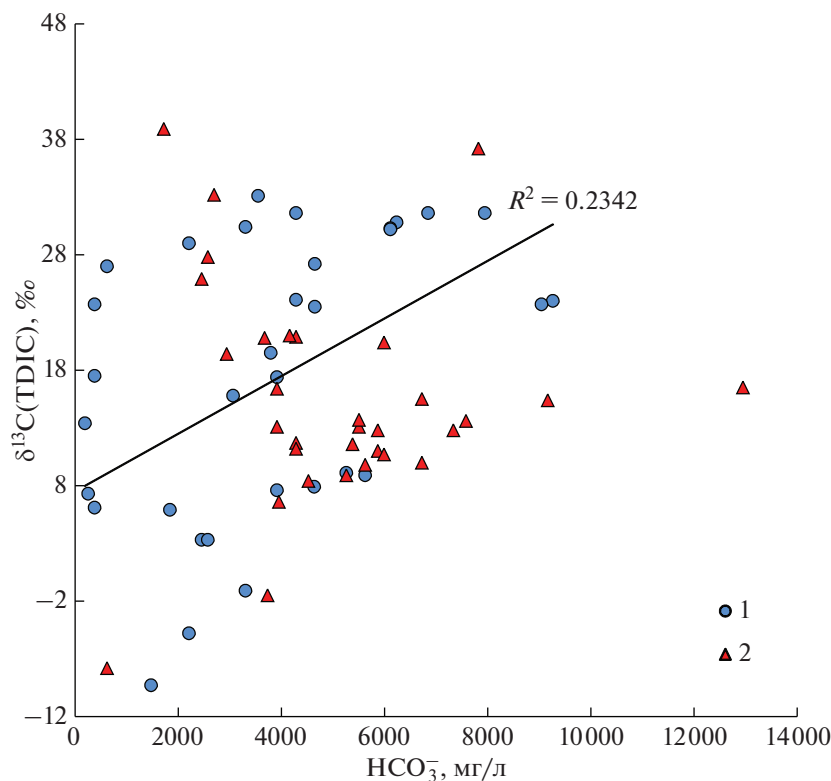


**Рис. 4.** Зависимость диапазона вариаций изотопного состава углерода в  $\text{CO}_2$  ( $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{max}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$ ) от концентрации  $\text{CO}_2$  в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области.

Так же, как и для  $\text{CO}_2$ , наблюдается тенденция роста значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$  с ростом концентрации иона  $\text{HCO}_3^-$  (рис. 5). Обе эти зависимости указывают на накопление изотопно-тяжелой углекислоты в газовой и водной фазах грязевулканических эманаций, что исключает ее образование в процессах восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  в закрытой системе.

В целом, исследование изотопных характеристик углерода в TDIC,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  показало, что в сравнении с  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$ , варьирующих в пределах одного и того же вулкана, значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и в TDIC достаточно стабильны. Поэтому они в известных пределах могут характеризовать пространственную изменчивость изотопных характеристик метана и TDIC.

В 8 пробах газа, отобранных из вулканов Таманского полуострова, был также охарактеризован изотопный состав водорода ( $\delta^2\text{H}$ ) в метане. Значения  $\delta^2\text{H}$  в  $\text{CH}_4$  изменяются от  $-277$  до  $-162$ ‰ (см. табл. 1). Отмечена тенденция увеличения значений  $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$  с ростом значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ : самое высокое значение  $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$  характеризует метан из вулкана Гладковский, а самое низкое — метан из вулкана Центральные Цимбалы.



**Рис. 5.** Соотношение концентраций иона  $\text{HCO}_3^-$  и значений  $\delta^{13}\text{C}$  в растворенных формах неорганического углерода в водах грязевых вулканов Керченского (1) и Таманского (2) полуостровов. Линией показан тренд для вулканов Таманского полуострова.

Ранее исследования изотопного состава водорода в метане были выполнены в газах грязевых вулканов Южно-Каспийского региона (Азербайджана и Туркмении) [Валяев и др., 1985]. По данным этих авторов, значения  $\delta^2\text{H}$  в этих газах изменялись от  $-236$  до  $-158\text{‰}$ . Таким образом, газы Таманского полуострова по значениям  $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$  практически не отличаются от газов грязевых вулканов других районов Кавказского региона.

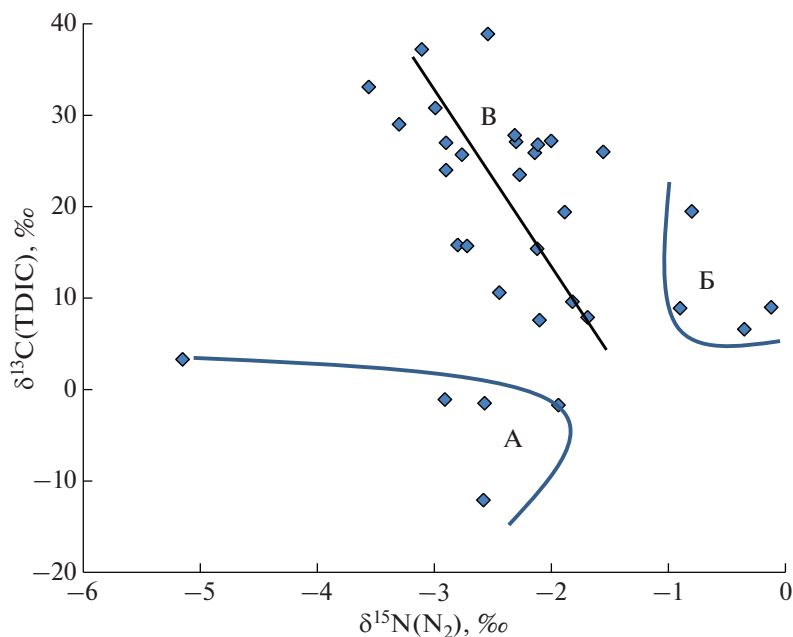
В газах 28 грязевых вулканов нами впервые был охарактеризован *изотопный состав азота* (см. табл. 1). Значения  $\delta^{15}\text{N}$  в  $\text{N}_2$  в вулканах Керченского полуострова варьируют от  $-3.1$  до  $-0.4\text{‰}$ , Таманского полуострова – от  $-5.2$  до  $-0.8\text{‰}$ . Средние величины ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}}$ ) по существу совпадают:  $-2.2 \pm 0.38\text{‰}$  ( $n = 19$ ) и  $-2.6 \pm 0.76\text{‰}$  ( $n = 16$ ) соответственно. В отличие от других изотопно-геохимических характеристик воды и газов, значения  $\delta^{15}\text{N}$  почти не показывают корреляции с изменениями каких-либо исследованных параметров, в т.ч. с концентрацией  $\text{N}_2$  и отношением  $\text{N}_2/\text{Ar}$ .

Вместе с тем, выявляется статистически значимая ( $R^2 = 0.31$ ,  $n = 24$ ) обратная зависимость между значениями  $\delta^{15}\text{N}$  и величинами  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  (рис. 6), от которой отклоняются только

две малочисленные группы фигуративных точек. Этот тренд (группа В, см. рис. 6) отражает генетическую связь  $\text{N}_2$ , характеризующегося отличиями от атмосферного значениями  $\delta^{15}\text{N}$ , с процессами накопления в растворе изотопно-тяжелой по углероду углекислоты. Газы одной из автономных групп точек (группа А, см. рис. 6) характеризуются низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-12.0 \dots +3.3\text{‰}$ ) и “нормальными” (такими, как в группе В) отрицательными значениями  $\delta^{15}\text{N}$ . Низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  здесь, очевидно, обусловлены процессами микробного окисления органического вещества. Для другой группы (группа Б, см. рис. 6) характерны повышенные значения  $\delta^{15}\text{N}$  ( $> -1\text{‰}$ ), которые могут быть следствием контаминации проб атмосферным воздухом ( $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ ).

#### РЕГИОНАЛЬНЫЕ ТРЕНДЫ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Отдельные региональные особенности газового и солевого состава вод Керченско-Таманской грязевулканической области достаточно хорошо изучены [Шнюков, 1986; Якубов и др., 1980]. Например, неоднократно отмечалось увеличение



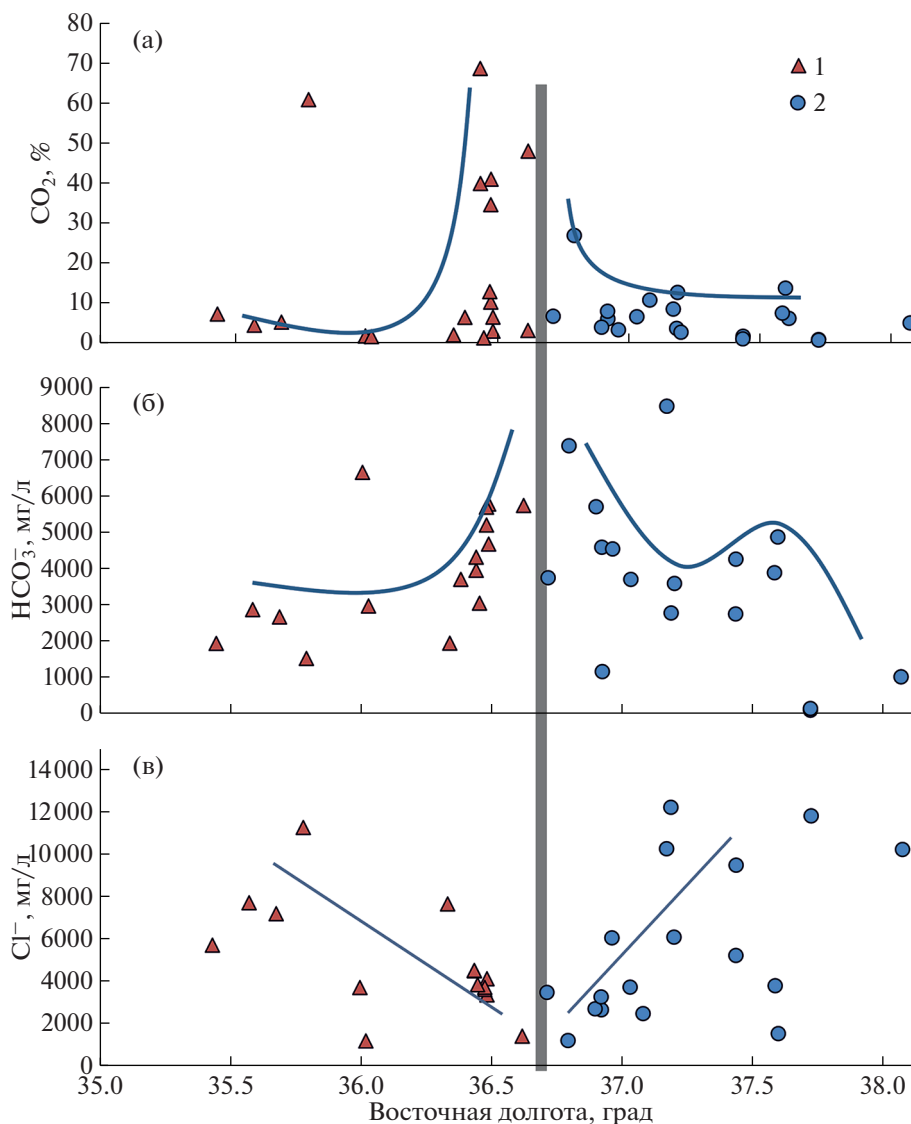
**Рис. 6.** Соотношение значений  $\delta^{15}\text{N}$  в азоте свободной газовой фазы и  $\delta^{13}\text{C}$  в воднорастворенных формах неорганического углерода в эманациях грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Линии А и Б ограничивают поля точек, величины  $\delta^{13}\text{C}$  или  $\delta^{15}\text{N}$  которых искажены микробными процессами (А) или примесью атмосферного азота (Б). Линия В отражает тенденцию взаимосвязи значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{15}\text{N}$  в грязевулканических водах, менее всего подверженных влиянию процессов А и Б.

концентрации  $\text{CO}_2$  в газах вулканов, тяготеющих к побережью Керченского пролива.

Поскольку область распространения грязевого вулканизма в южной части Западно-Кубанского прогиба простирается почти субширотно (см. рис. 1), далее целесообразно рассмотреть распределение геохимических параметров в зависимости от долготы, характеризующей положение изученных вулканов. Новые данные, в целом, подтверждают сделанные ранее наблюдения (рис. 7). Действительно, именно в водах и газах ближайших к Керченскому проливу вулканов часто обнаруживаются максимальные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Однако вблизи пролива также могут встречаться вулканические воды и газы и с умеренными их концентрациями. Наряду с вулканами, расположенными у побережья Керченского пролива, высокие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  отмечаются также в водах самых восточных вулканов этой провинции (Шуго, Семигорский, Восток), расположенных в предгорьях Большого Кавказа (см. рис. 7). Анализ распределения концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  также показал, что концентрации  $\text{HCO}_3^-$  в грязевулканических водах изменяются достаточно симметрично относительно Керченского пролива. В распределении  $\text{CO}_2$ , напротив, отмечается явная асимметрия — выделения богатых  $\text{CO}_2$  газов приурочены исключительно к западному побережью пролива. Концентрация хло-

рид-иона в водах изменяется противоположным образом: от минимальных значений в районе Керченского пролива она возрастает по мере удаления от него (см. рис. 7).

Хотя пространственная вариативность большинства изотопных характеристик флюидных компонентов ( $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ) не столь однозначна (рис. 8), здесь также был выявлен ряд закономерностей. Например, грязевые вулканы, расположенные на обоих берегах Керченского пролива, имеют несколько облегченный изотопный состав углерода в  $\text{HCO}_3^-$  ( $\delta^{13}\text{C}$  до  $+19.4\text{‰}$ ), тогда как постройки, находящиеся на удалении от него, извергают более изотопно-тяжелый по углероду  $\text{HCO}_3^-$  ( $\delta^{13}\text{C}$  до  $+38.9\text{‰}$ ). В отличие от  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ , распределение  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  в центральной части Керченско-Таманской области характеризуется отчетливой асимметрией. Газы восточного побережья Керченского пролива отличаются более высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  ( $+4.6\text{‰}$ ... $+22.8\text{‰}$ ), чем газы его западного побережья ( $-22.9\text{‰}$ ... $+2.9\text{‰}$ ). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$ , в целом, характеризуются широкими вариациями, на фоне которых трудно выявить какие-либо пространственные закономерности. Только в центральной и северо-восточной частях Таманского полуострова (в газах вулканов Восточные Цимбалы, Южно-Нефтяного, Тиздар и горы Гнилой) наблюдается отчетливое локальное снижение значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$ . В вулканах,



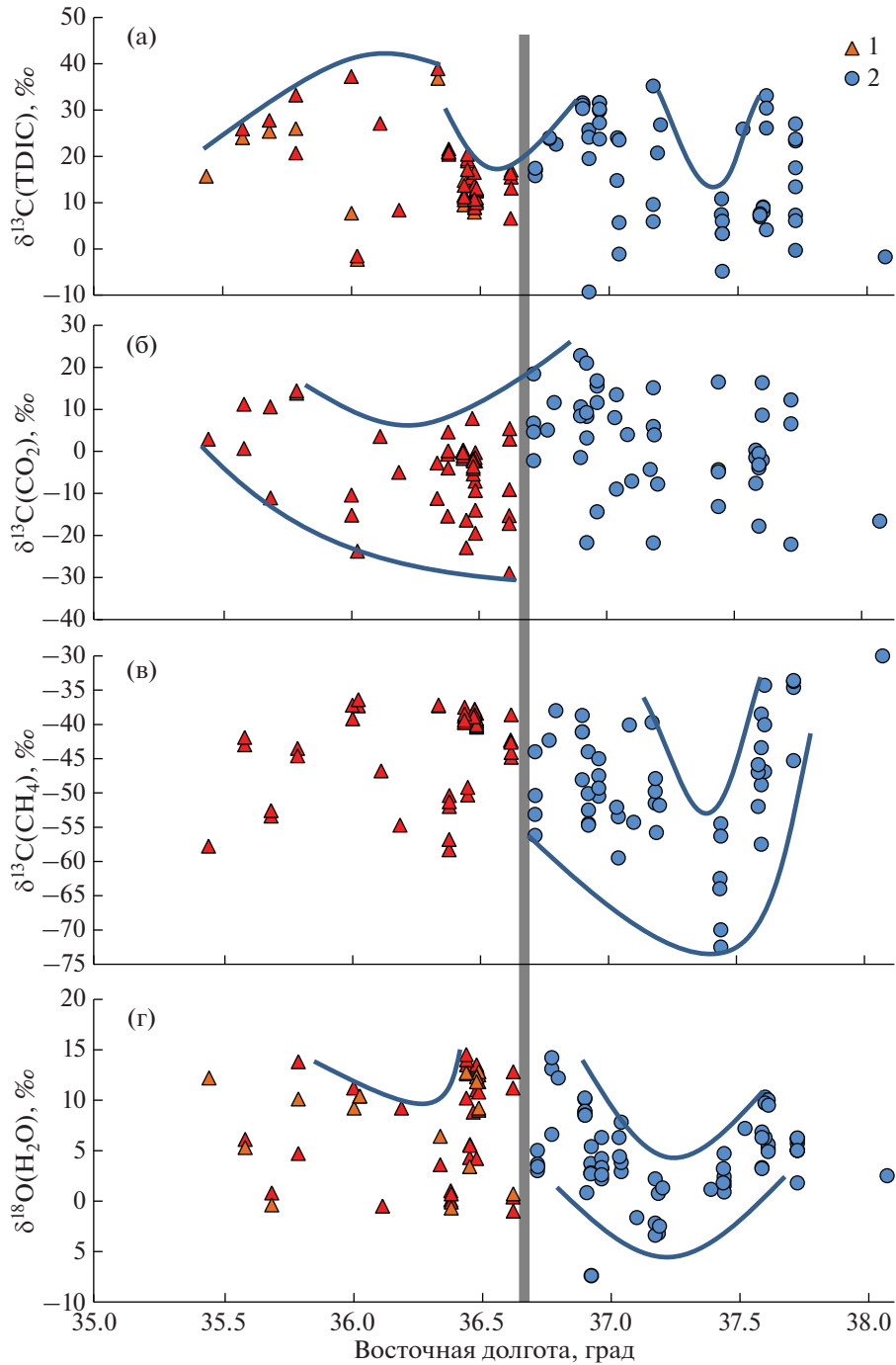
**Рис. 7.** Пространственные вариации концентраций  $\text{CO}_2$  (а) в газах и  $\text{HCO}_3^-$  (б) и  $\text{Cl}^-$  (в) в водах грязевых вулканов Керченского (1) и Таманского (2) полуостровов. Линиями показаны тенденции изменения максимальных концентраций по направлению к побережью Керченского пролива (положение пролива показано серой полосой).

расположенных в предгорных районах большого Кавказа (Шуго, Гладковский, Семигорский, Восток), отмечается устойчивый рост значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  в направлении горного сооружения Большого Кавказа, достигающих своего максимума ( $-33.8\%$ ) в газах вулкана Гладковский.

Распределение значений  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  характеризуется двумя максимумами (см. рис. 8г). Высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  отмечаются в районе Керченского пролива, минимальные — в центральной и северо-восточной частях Таманского полуострова (для этих же вулканов характерен и изотопно-легкий по углероду метан). Также отмечается рост значений в самых западных вулканах, располага-

ющихся в предгорных районах Большого Кавказа (Шуго, Гладковский, Восток).

Температуры флюидогенерации ( $t(\text{Mg-Li})$ ) для большинства вулканов укладываются в диапазон  $\sim 40\text{--}110^\circ\text{C}$  (рис. 9). Более высокими расчетными температурами ( $120\text{--}160^\circ\text{C}$ ) характеризуются только воды отдельных вулканов: Королёвского, построек Булганакской группы, Шуго и Гладковского. Рост значений  $t(\text{Mg-Li})$  характерен для грязевых вулканов, расположенных ближе всего к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма. Локальный минимум величин  $t(\text{Mg-Li})$  выявлен для вулканов центральной и северо-восточной части Таманского полуострова, которые



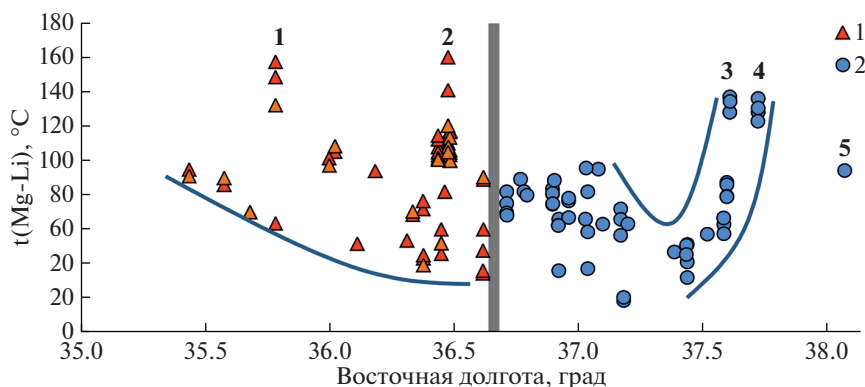
**Рис. 8.** Пространственные вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3$  (а),  $\text{CO}_2$  (б) и  $\text{CH}_4$  (в), а также  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (г) для вулканов Керченского (1) и Таманского (2) полуостровов. Линиями показаны региональные тенденции изменения значений; серой полосой обозначено положение Керченского пролива.

характеризуются также и минимальными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ .

В целом, анализ пространственных закономерностей изменения различных геохимических характеристик показал, что в пределах Керченско-Таманской грязевулканической области вы-

деляется несколько зон, характеризующихся экстремальными значениями многих параметров. Наиболее яркими индивидуальными особенностями отличаются флюиды вулканов, расположенных вблизи побережья Керченского пролива. Для них характерны воды, обогащенные изотоп-





**Рис. 9.** Пространственные вариации температур формирования солевого состава грязевулканических вод вулканов Керченского (1) и Таманского (2) полуостровов. Линиями показаны тенденции изменения температуры; 1–4 – вулканы: Королёвский (1), Булганакский (Центральное озеро) (2), Шуго (3), Гладковский (4) и Шапсугский (5); серой полосой обозначено положение Керченского пролива.

но-тяжелым кислородом, а также высокие концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  с пониженными значениями  $\delta^{13}\text{C}$ .

Другая экстремальная зона занимает центральную и северо-восточную части Таманского полуострова (между  $37^\circ$  и  $37.5^\circ$  з.д.). Главной ее особенностью являются относительно невысокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$ . Здесь также отмечается снижение значений  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и температур флюидогенерации.

Третья зона располагается на юго-востоке Таманского полуострова, в предгорьях Кавказа. Здесь, по мере приближения к горному сооружению Большого Кавказа, отмечается устойчивая тенденция к росту значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  и  $t(\text{Mg-Li})$ . Надо заметить, что сходная тенденция роста пластовых температур прослеживается в западной части Керченского полуострова (см. рис. 9) – в районах, ближе всего расположенных к горному сооружению Крыма.

Таким образом, в пределах Керченско-Таманской области большинство выявленных вариаций изотопно-геохимических характеристик грязевулканических флюидов (см. рис. 7, 8) коррелируются с температурами флюидогенерации (см. рис. 9). Очевидно, что вариации температур флюидогенерации в разных частях рассматриваемой области обусловлены различными факторами. Например, рост температур флюидогенерации, значений  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и концентраций

$\text{HCO}_3^-$ , а также снижение концентрации  $\text{Cl}^-$  в районе Керченского пролива происходят одновременно с увеличением мощности отложений майкопской серии до 5–6 км [Туголесов и др., 1985; Шнюков и др., 1986] (см. рис. 1). Все эти данные указывают на то, что в этом районе мы наблюдаем максимальную глубину заложения грязевулканических резервуаров – в отложениях олигоцен-нижнемиоценовой майкопской серии.

Напротив, в центральной и северо-восточной частях Таманского полуострова, тяготеющих к

побережью Азовского моря, мощность отложений майкопской серии сокращается до  $\sim 2$  км, но при этом увеличивается мощность позднеэоценовых отложений [Шнюков и др., 1986] (см. рис. 1). Суммарная мощность кайнозойских осадков здесь не превышает 4 км. Такие изменения в геологическом строении верхней части осадочного чехла согласуются со снижением температур флюидогенерации (до  $30$ – $50^\circ\text{C}$ ) (см. рис. 9), появлением вод с низкими значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и более высокими концентрациями хлорид-иона (см. рис. 7, 8). Именно в этой зоне, в газах горы Гнилой обнаружен микробный метан с минимальными для Керченско-Таманской области значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (до  $-72.5\text{‰}$ ) (см. табл. 1). Повидимому, “корни” этого вулкана могут располагаться выше кровли майкопа – в более молодых отложениях позднеэоценового возраста.

Вместе с тем, на западной и юго-восточной окраинах Керченско-Таманской области зависимость геохимических характеристик флюидных систем грязевых вулканов от мощности кайнозойских отложений не прослеживается. В районах, примыкающих к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма, мощность отложений майкопской серии сокращается вследствие их эрозии, однако величины  $t(\text{Mg-Li})$  при этом растут (см. рис. 9). Особенно ярко эта тенденция проявлена в Предкавказье. На повышение  $t(\text{Mg-Li})$  здесь также “отзываются” ростом и другие температурно-зависимые характеристики флюидов: значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 8). Мы предполагаем, что это может быть связано с развитием в этих районах надвиговых структур [Попков, 2001, 2006], которые способны обеспечить рост температур и давлений в отложениях майкопской серии. В связи с проявлениями активной надвиговой тектоники, здесь также весьма вероятно поступление в грязевулканические системы более древних (мезозойских?) вод, имеющих более сложную термическую историю формирования солевого состава. Наиболее очевид-

ные свидетельства этого демонстрируют флюиды вулкана Гладковский. На региональном фоне они резко выделяются по многим показателям: химическому типу воды (Cl–Na–Ca), повышенной минерализации, высоким значениям  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  [Лаврушин и др., 1996], максимальному значению  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  ( $-33.8\text{‰}$ ) (см. табл. 1), а также максимальному для вулканов Таманского полуострова значению  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.710764) [Буякайте и др., 2014].

Полученный комплекс данных дает нам веские основания предполагать, что генеральные вариации геохимических характеристик флюидных систем Керченско-Таманской области обусловлены, главным образом, особенностями ее геологического строения, которые определяют температурный режим формирования грязевулканических флюидов.

Однако следует отметить, что пространственные вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  показывают разнонаправленные тренды в зависимости от температур флюидогенерации и мощностей майкопских отложений (см. рис. 1, 8а, б, 9). Например, низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  ( $+6.6\text{‰}$ ... $+19.4\text{‰}$ ) характерны для “высокотемпературных” вулканов, располагающихся вблизи побережья Керченского пролива. Однако не многим более низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  ( $-13.1\text{‰}$ ... $+10.8\text{‰}$ ) мы также наблюдаем и в самых “холодных” вулканах северо-восточной части Таманского полуострова (гора Гнилая). Возможные причины этого явления обсуждаются ниже.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многолетние исследования изотопно-геохимических характеристик вод и газов грязевых вулканов Керченско-Таманской области, охватывающие территорию более 2000 км<sup>2</sup>, сделали возможным анализ их пространственного распределения и оценку стабильности и/или вариативности гидрогеохимических параметров во времени и пространстве. Эти данные составили фактологическую базу для выводов об условиях формирования грязевулканических флюидов региона и процессах, определивших специфику макро-, микро- и изотопного состава компонентов флюидных систем. Одним из важнейших и часто обсуждаемых вопросов при исследовании газов грязевых вулканов является происхождение углекислоты с положительными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $>0\text{‰}$ ).

Выше было показано, что многие изотопно-химические характеристики грязевулканических вод и газов демонстрируют зависимость от Mg–Li температур флюидогенерации. Так же, как и для зависимости  $\text{HCO}_3^-$ – $t(\text{Mg-Li})$  [Лаврушин и др., 2021, рис. 11], в составе газовой фазы более “высокотемпературных” (по значению  $t(\text{Mg-Li})$ ) вод наблюдается увеличение концентрации  $\text{CO}_2$

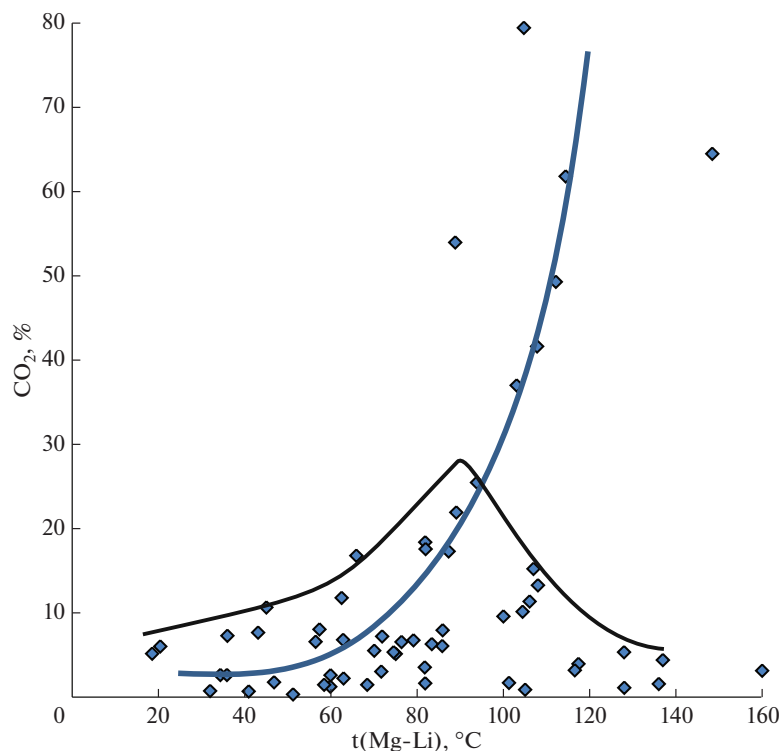
(рис. 10) и нарушение прямой корреляции величин  $\text{CO}_2$ – $t(\text{Mg-Li})$  за счет фигуративных точек вулканов Булганакской группы (Центральное озеро и Ольденбургского), а также Шуго и Борух-Оба. Воды этих вулканов характеризуются высокими Mg–Li температурами ( $>100^\circ\text{C}$ ), но их газы имеют низкие концентрации  $\text{CO}_2$  (1.0–11.5%) (см. рис. 10). Поэтому нельзя исключить, что процесс обогащения газовой фазы углекислотой при температурах более  $100^\circ\text{C}$  прекращается.

В отличие от концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ , изотопные характеристики углерода в этих соединениях не демонстрируют линейной зависимости от расчетных температур  $t(\text{Mg-Li})$  (рис. 11а, б).

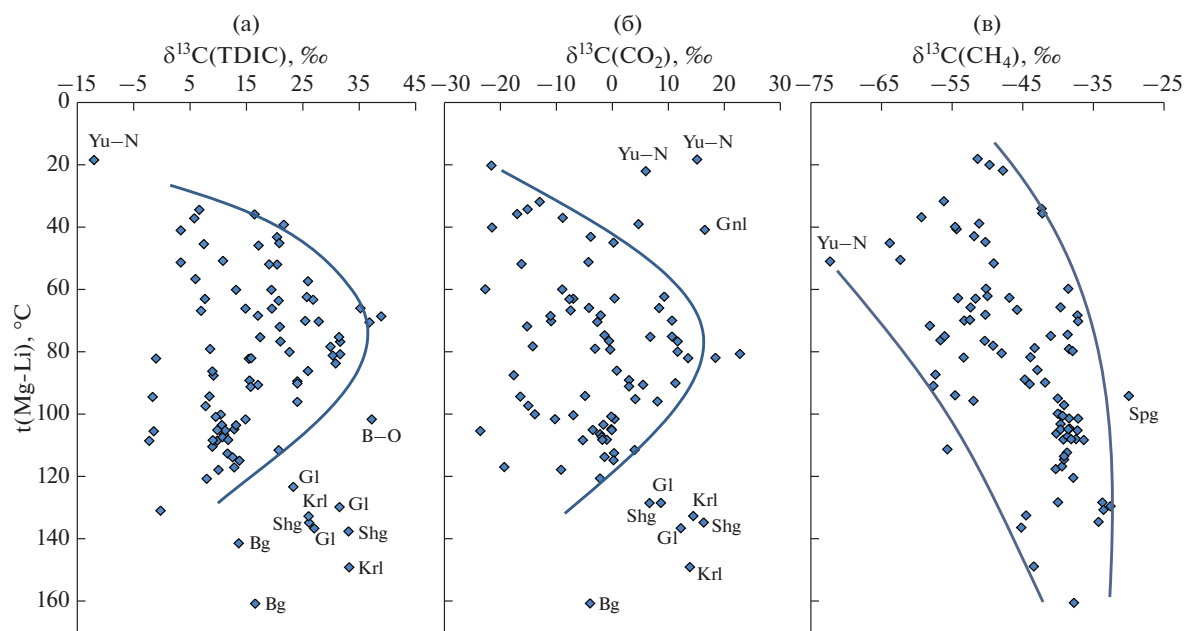
Большинство значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  формирует достаточно компактные поля точек (см. рис. 11а, б – околонулены линиями). В пределах этих полей, вплоть до температур 70–80°C происходит рост максимальных величин  $\delta^{13}\text{C}$  (до  $+38.9$  и  $+22.8\text{‰}$  соответственно), а затем, в интервале 80–120°C отмечается их резкое снижение. Эти данные показывают, что в грязевулканических системах углекислота, обогащенная изотопом  $^{13}\text{C}$ , появляется и прогрессивно накапливается в интервале температур 40–80°C. Наиболее ярко эта тенденция проявляется в распределении значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  (см. рис. 12а). Такое поведение изотопных характеристик углекислоты в зависимости от температуры объясняет наблюдающееся в пределах Керченско-Таманской области распределение  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  (см. рис. 9а, б, 10), для которого характерно появление низких значений  $\delta^{13}\text{C}$  как в самых “холодных” так и в самых “горячих” водах.

Причины появления изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} > 0\text{‰}$ ) в нефтегазовых системах обсуждается уже давно и в настоящее время связывается с процессами микробиальной дегградации углеводородных залежей, в которых эти процессы наиболее хорошо изучены [Milkov, 2011]. Следствием этих процессов является вторичная метаногенерация и выделение углекислоты с высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Исследование газов различных нефтегазовых провинций показало, что появление подобной  $\text{CO}_2$  в скважинных газах наблюдается при температурах от 20 до 70°C [Milkov, 2011, fig. 1], а при температурах  $>70^\circ\text{C}$  такая углекислота практически не встречается.

Для грязевых вулканов Керченско-Таманской области нами впервые был выявлен практически такой же тип распределения значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ , зависящий от температур флюидогенерации (см. рис. 11а, б), как и в скважинных газах нефтегазовых провинций [Milkov, 2011, fig. 1, 3F]. Это указывает на единую причину появления в грязевулканических и скважинных газах  $\text{CO}_2$  с высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ .



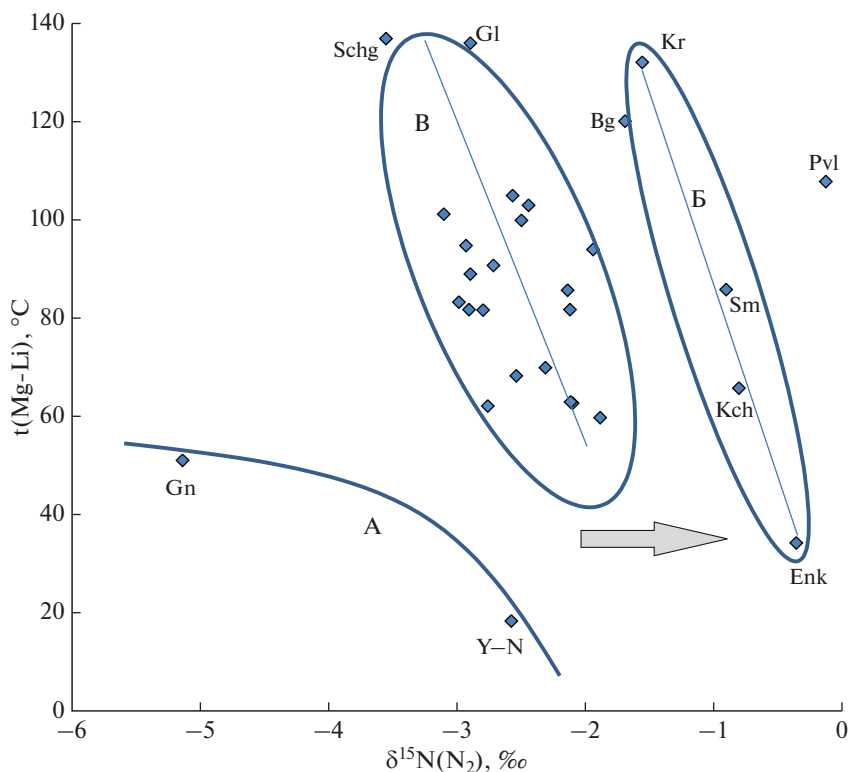
**Рис. 10.** Соотношение концентраций  $\text{CO}_2$  и температур флюидогенерации ( $t(\text{Mg-Li})$ ) в грязевулканических флюидах Керченско-Таманской области. Линиями показаны возможные варианты изменения зависимости параметров.



**Рис. 11.** Соотношения значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3$  (а),  $\text{CO}_2$  (б),  $\text{CH}_4$  (в) и расчетных значений пластовых температур (по Mg-Li геотермометру). Линии ограничивают крайние значения фигуративных точек для основных выборок. Буквенные индексы – названия вулканов, фигуративные точки которых не входят в основную выборку: G1 – Гладковский, Bg – Булганакский, Krl – Королёвский, Shg – Шуго, B-O – Борух-Оба, Gnl – Гнилая, Yu-N – Южно-Нефтяной.

На диаграммах  $t(\text{Mg-Li})-\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3)-\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  (см. рис. 11а, б) за границами общей группы располагаются только фигуративные точки вулканов

Гладковский, Королёвский, Булганакский и Шуго. Мы предполагаем [Лаврушин и др., 2021], что оценки Mg-Li температур по этим вулканам мо-



**Рис. 12.** Соотношение значений  $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$  и температур формирования солевого состава вод, рассчитанных по Mg-Li геотермометру.

Группы точек (А, Б, В): А – низкотемпературные воды приповерхностного генезиса, Б – пробы, загрязненные атмосферным воздухом в природных условиях (?), В – пробы, неизмененные внешними воздействиями. Прямыми линиями показаны тенденции взаимозависимости параметров, стрелкой – изменение изотопного состава азота в случае контаминации пробы газа воздушным  $\text{N}_2$ . Индексами обозначены фигуративные точки вулканов: Gn – гора Гнилая, Enk – Еникальский, Y-N – Южно-Нефтяной, Kch – Кучугурский, Sm – Семигорский, Bg – Булганакский, Pvl – сопка Павлова, Schg – Шуго, Gl – Гладковский, Kr – Королёвский.

гут быть завышены вследствие искажения состава вод при их упаривании на поверхности (для вулканов Булганакский и Королёвский) или в результате внедрения вод более глубокой циркуляции (для вулкана Гладковский и, вероятно, Шуго).

Влияние упаривания на температурные характеристики вод вулканов Булганакский (Центральное озеро) и Королёвский демонстрирует опробование 2020 г., когда отбор проб воды строго контролировался и проводился только из интенсивно изливающих воду сольз. Для этих проб были получены более низкие оценки максимальных температур:  $t(\text{Mg-Li})$  – 120 и 132°C соответственно по сравнению с 140–160°C при более раннем опробовании [Лаврушин и др., 2021, табл. 1]. При таких значениях температур, фигуративные точки перечисленных вулканов на построенных графиках (см. рис. 11а, б) попадут в поля основных значений  $\delta^{13}\text{C}$  для  $\text{HCO}_3$  и  $\text{CO}_2$ , оконтуренные на рисунке линиями. Поэтому фигуративные точки составов упаренных вод следует рассматривать на диаграммах  $t(\text{Mg-Li})$ – $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3)$ – $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  как артефакты.

Сходство грязевулканических газов со скважинными газами, связанными с зоной биодегра-

дации углеводородов, подчеркивается и сходным характером распределения концентрации  $\text{CO}_2$  в газах в зависимости от расчетных пластовых температур (см. рис. 10). На рисунке видно, что максимум концентрации  $\text{CO}_2$  наблюдается при температурах 70–110°C, тогда как при более высоких значениях  $t(\text{Mg-Li})$  концентрация  $\text{CO}_2$ , как правило, снижается. Наблюдаемый характер распределения согласуется с тенденцией распределения концентраций  $\text{CO}_2$  в зоне биодеградации, отмеченной при наблюдении в скважинах [Milkov, 2011, fig. 7b].

В отличие от  $\text{CO}_2$ , значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  изменяются с ростом температур однонаправленно, показывая в целом рост значений  $\delta^{13}\text{C}$  (см. рис. 11в). При этом максимальные значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  увеличиваются с  $\sim -50$  до  $-33.8\text{‰}$ , а минимальные – с  $-72.5$  до  $-43.5\text{‰}$ . Вследствие этого дисперсия величины  $\delta^{13}\text{C}$  с ростом температуры существенно сокращается. Ранее сходные тенденции изменения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  с ростом температуры (и глубины) были неоднократно отмечены при исследовании газов нефтегазоносных провинций России и мира в целом [Галимов, 1973; Прасолов, 1990;

Galimov, 2006; Milkov, 2011]. Воспроизведение этой функциональной связи, выявленное в ходе исследования газов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, является независимым подтверждением корректности оценок пластовых температур по Mg-Li геотермометру.

Обобщая данные по углеродсодержащим газам, мы приходим к выводу, что в грязевулканических системах может участвовать несколько источников  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Их роль в балансе этих газов может существенно меняться с ростом температуры и глубины заложения грязевулканических резервуаров. При неглубоком (1–1.5 км) их заложении и при температурах  $t(\text{Mg-Li}) < 45^\circ\text{C}$  доминируют изотопно-легкие по углероду газы (см. рис. 11а, б, в). Это указывает на значительный вклад микробиальных источников метана и углекислоты. Образование этих газов происходит в результате жизнедеятельности бактерий, разлагающих органические остатки, которые присутствуют в осадочных породах.

Глубже, в диапазоне глубин 1.5–2.5 км и при  $t(\text{Mg-Li}) = 45\text{--}80^\circ\text{C}$ , возрастает роль  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , образующихся при биодегградации тяжелых фракций углеводородов [Milkov, 2011]. Для газов этой зоны характерна довольно высокая дисперсия значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  – от  $-58$  до  $-37\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  – от  $-22.9$  до  $+22.8\text{‰}$  и  $\text{HCO}_3^-$  – от  $-1.1$  до  $+38.9\text{‰}$ . Типичной особенностью газов этой зоны является появление  $\text{CO}_2$  с высокими положительными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $+1\text{...}+22.8\text{‰}$ ). Оценки доли “биодегградационного” метана, выполненные исходя из значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а также значений  $\delta^2\text{H}$  в  $\text{CH}_4$ , показывают [Milkov, Etiope, 2018; Snodgrass, Milkov, 2020], что при значениях  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) > +3\text{‰}$ , вклад такого метана в общем балансе  $\text{CH}_4$  газовой фазы грязевых вулканов приближается к 100%. При отрицательных значениях  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ , в общем балансе метана начинает доминировать термогенный метан. Высокая дисперсия значений  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , которая наблюдается в этой зоне (см. рис. 11б, в), теоретически, может отражать как высокую неоднородность (локальность) протекающих здесь процессов биодегградации тяжелых углеводородов, так и быть следствием миграции газов с низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  из подстилающих толщ, которые характеризуются более высокими пластовыми температурами.

Впрочем анализ факторов, позволяющих отнести метан к тому или иному типу, показывает [Milkov, Etiope, 2018; Snodgrass, Milkov, 2020], что наибольшим “весом” в этой систематике ( $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ - $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)$ - $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ ) обладает изотопный состав  $\text{CO}_2$ , диапазон вариаций которого в этой температурной зоне достигает  $\sim 45\text{‰}$  (см. рис. 11б). Трудно представить, что в глинистых отложениях майкопской серии, к которой, как мы считаем, приурочены почти все грязевулканические резерву-

ары, происходила значимая вертикальная или горизонтальная миграция флюидов, обеспечивающая столь высокую неоднородность газов по  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ . Вероятно, такая неоднородность была обусловлена процессами, протекающими внутри отложений майкопской серии. На это косвенно указывает высокая вариативность значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ , которая часто отмечается в пределах вулканических построек на фоне относительно стабильных значений  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  и  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$  (см. раздел Результаты исследований и табл. 1). Так, если, в соответствии с принятой нами методикой оценки генезиса метана, использовать значения  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ , полученные в разные годы для одного и того же вулкана, то происхождение  $\text{CH}_4$  может “меняться”: от  $\sim 100\%$  термогенного до  $\sim 100\%$  “биодегградационного”. Мы предполагаем, что на значения  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  из-за высокой химической активности  $\text{CO}_2$  могут влиять процессы вертикальной миграции флюида по грязевулканическому каналу и/или процессы взаимодействия  $\text{CO}_2$  с водными растворами и катионами, присутствующими в обменном комплексе глинистых минералов.

На глубинах примерно 2.5–3.5 км, при  $t(\text{Mg-Li})$  в интервале  $80\text{--}120^\circ\text{C}$ , активность биологических процессов угасает. В этом интервале глубин по мере роста температуры практически исчезает изотопно-тяжелая  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} > 0\text{‰}$ ) и, соответственно, резко сужается диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  – как в  $\text{CO}_2$  ( $-23.8\text{...}+2.9\text{‰}$ ), так и в  $\text{HCO}_3^-$  ( $-2.3\text{...}+26\text{‰}$ ). Значения  $\delta^{13}\text{C}$ , характеризующие  $\text{CH}_4$ , в этой зоне также изменяются в очень узком диапазоне (от  $-40$  до  $-37\text{‰}$ ) (см. рис. 11в). Судя по значениям  $\delta^{13}\text{C}$  в углерод-содержащих газах, а также значениям  $\delta^2\text{H}$  в  $\text{CH}_4$ , в этой температурной зоне метаногенерация главным образом осуществляется за счет процессов термодеструкции сложных органических соединений [Галимов, 1973; Galimov, 2006]. Это подтверждается также и результатами модельных расчетов [Milkov, Etiope, 2018; Snodgrass, Milkov, 2020], которые показывают, что в таких вулканах как Семигорский, Гладковский, Шуто и др. при значениях  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > -50\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) < -1\text{‰}$  доля термогенного метана в общем балансе  $\text{CH}_4$  приближается к 100%.

Важно также отметить, что несмотря на изменение вкладов различных источников  $\text{CO}_2$ , для  $t(\text{Mg-Li})$  в интервале от  $20$  до  $120^\circ\text{C}$  характерен постоянный рост концентраций  $\text{CO}_2$  в газе и иона  $\text{HCO}_3^-$  в воде, пропорциональный росту температуры (см. рис 10 и [Лаврушин и др., 2021, рис. 11]). Тогда как при более высоких температурах ( $120\text{--}160^\circ\text{C}$ ) концентрации этих компонентов начинают снижаться. Таким образом, в верхней части осадочного чехла Западно-Кубанского прогиба выделяется зона генерации значительных количеств биогенных газов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ), которые яв-

ляются продуктами микробиального разложения тяжелых фракций углеводов.

Впервые в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области был определен изотопный состав азота (см. табл. 1). Величины  $\delta^{15}\text{N}$  отрицательные и заметно отличаются от таковых в воздушном азоте ( $\delta^{15}\text{N} = 0 \pm 0.3\text{‰}$ ). Минимальным значением  $\delta^{15}\text{N} = -5.2\text{‰}$  характеризуются газы горы Гнилая, в которых также присутствует микробиальный, изотопно-легкий метан, с  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = -72.5\text{‰}$ . В остальных пробах грязевулканических газов величины  $\delta^{15}\text{N}$  существенно выше ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{cp}} = -2.6 \pm 0.76\text{‰}$ ). Такие значения  $\delta^{15}\text{N}$  указывают на присутствие в составе газов примеси “избыточного” азота (по отношению к атмосферному  $\text{N}_2$ ). Однако, несмотря на эту примесь, газы грязевых вулканов характеризуются пониженными значениями  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -коэффициента (10–40) относительно растворенных в воде воздушных  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$  ( $\text{N}_2/\text{Ar}$  вр. воздух = ~40). Таким образом, грязевулканические газы, как будто бы, демонстрируют дефицит азота относительно аргона.

Теоретически такие низкие значения  $\text{N}_2/\text{Ar}$  могут быть результатом накопления в газах радиогенного изотопа аргона ( $^{40}\text{Ar}$ ). Однако проведенные ранее исследования изотопных характеристик грязевулканических газов Керченско-Таманской области показали [Лаврушин и др., 1996; Polyak et al., 2000], что существенная примесь в них радиогенного аргона встречается достаточно редко. Как правило, в большинстве грязевулканических газов наблюдаемые значения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  превышают значение  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в атмосферном воздухе (295.6) не более чем на 5–10%. Только в газах вулкана Гладковский содержание радиогенного аргона почти в 2 раза выше ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 667$ ), чем в атмосферном воздухе. Поэтому накопление радиогенного аргона могло существенно повлиять на значения  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -коэффициента только в газах этого вулкана.

Низкие значения  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -коэффициента в природных газах также могут быть связаны с процессами неравновесной дегазации подземных вод в двухфазных системах “газ–вода” [Прасолов, 1990; Giggenbach, 1992]. Наблюдаемые в таких процессах сильные вариации значений  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -коэффициента обусловлены различной растворимостью  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$  в воде. Однако в этих процессах существенного фракционирования изотопов азота не наблюдается [Прасолов, 1990]. Поэтому и корреляции между значениями  $\text{N}_2/\text{Ar}$  и  $\delta^{15}\text{N}$  в таких процессах, как правило, не наблюдается. Таким образом, мы предполагаем, что низкие значения  $\text{N}_2/\text{Ar}$ , полученные для вулканов Керченско-Таманской области, связаны именно с процессом фракционирования газов при их неравновесной (или многоактной) дегазации.

По значениям  $\delta^{15}\text{N}$  в  $\text{N}_2$  грязевулканические газы Керченско-Таманской области резко отли-

чаются от азота корового происхождения – кристаллических пород докембрия ( $\delta^{15}\text{N} = +6.0 \pm \pm 6.7\text{‰}$ ); пелагических осадков океана ( $\delta^{15}\text{N} = +7\text{‰}$ ) или газов островодужных систем ( $\delta^{15}\text{N} = -2... +6\text{‰}$ ), и больше напоминают газы мантийного происхождения с  $\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 2\text{‰}$  [Javoy et al., 1986; Marty, Dauphas, 2013; Cartigny, 2005; Cartigny, Marty, 2013]. Тем не менее, судить о генезисе азота только по величине  $\delta^{15}\text{N}$  не корректно, поскольку мантийный азот должен сопровождаться и мантийным гелием. Однако последний в газах Керченско-Таманской области обнаружен не был [Лаврушин и др., 1996; Polyak et al., 2000]. Необходимо также принимать во внимание, что мантийные и коровые изотопные метки азота полностью перекрываются диапазоном вариаций  $\delta^{15}\text{N}$  (от –15 до +28‰), отмечаемым, например, в газах нефтегазовых провинций бывшего СССР [Прасолов, 1990]. Поэтому даже “мантийные” значения  $\delta^{15}\text{N}$ , наблюдаемые в грязевулканических газах, не являются однозначным критерием магматогенного происхождения  $\text{N}_2$ .

Генезис избыточного азота в исследуемых газах проясняет обратная зависимость  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$  от  $\delta^{15}\text{N}$  (см. рис. 6, группа В). Она указывает на связь азота с процессами разложения органического вещества, одним из продуктов которого является изотопно-тяжелая углекислота. Вероятно, источником избыточного  $\text{N}_2$  являлось не первичное органическое вещество, а азотсодержащие углеводородные соединения, подвергавшиеся процессам биodeградации. При этом зависимости значений  $\delta^{15}\text{N}$  от концентраций иона  $\text{HCO}_3^-$  в воде или  $\text{CO}_2$  в газе установить не удастся.

Вероятно, не менее интенсивно процессы денитрификации происходят и выше по разрезу – в зоне микробиального метаногенеза. На это указывает низкое значение  $\delta^{15}\text{N}$  (–5.2‰), полученное в газах горы Гнилой (см. табл. 1). Здесь азоту с такой изотопной характеристикой сопутствует метан с минимальными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (до –72.5‰). Однако в газах других вулканов Керченско-Таманской области подобных низких значений  $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$  и  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  получено не было, поэтому трудно судить о взаимосвязи значений  $\delta^{15}\text{N}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3^-$  в зоне микробиального метаногенеза.

Нам также удалось выявить связь значений  $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$  с Mg-Li температурами формирования солевого состава вод (рис. 12). Она отражает тенденцию обогащения газов азотом с отрицательными значениями  $\delta^{15}\text{N}$  при увеличении температуры и, соответственно, глубины флюидогенерации. На рисунке выделяется 3 группы (А, Б и В), фигуративных точек. Первая (А) объединяет низкотемпературные воды и газы. В этой группе одна точка характеризует газы зоны биогенной метаногенерации (гора Гнилая), а вторая – сильно опресненные воды Южно-Нефтяного вулкана. Можно предполагать, что в последнем случае водная и газовая фаза имеют

различное происхождение. По-видимому, на этом вулкане мы наблюдаем разгрузку сухого газа и нефти, тогда как вода имеет субповерхностное происхождение [Лаврушин и др., 2021].

Группа В объединяет большинство вулканов Керченско-Таманской области и демонстрирует температурную зависимость  $\delta^{15}\text{N}$ , которая отражает усиление процессов денитрификации с глубиной (см. рис. 12). Происхождение составов газов, образующих группу Б, сложно интерпретировать более или менее однозначно. С одной стороны, фигуративные точки этой группы формируют тренд с таким же наклоном, как точки в группе В. Однако более высокие значения  $\delta^{15}\text{N}$  в группе Б указывают на меньшую степень обогащения газов неатмосферным азотом по сравнению с газами основной группы вулканов (В). Это может быть следствием различий в геологическом строении питающих эти вулканы слоев. Вместе с тем, в группу Б вошли очень разнородные вулканы (см. рис. 12), которые нельзя объединить по пространственному или какому-то иному признаку. Поэтому у нас пока нет однозначного объяснения наблюдающемуся обособлению их фигуративных точек от основной группы вулканов. Одной из причин смещения фигуративных точек по оси X вправо может быть естественная или лабораторная контаминация проб газа атмосферным воздухом. Однако при этом вызывает удивление тот факт, что аппроксимирующая линия группы Б имеет тот же наклон, что и линия тренда основной группы (В) (это возможно только при абсолютно равной степени контаминации проб атмосферным азотом). Поэтому можно предполагать, что в геологическом разрезе Керченско-Таманской области присутствуют отложения, генерирующие азот с разным изотопным составом.

В целом, анализ взаимоотношений различных геохимических характеристик грязевулканических флюидов показывает их зависимость от температур флюидогенерации – т.е. от глубины залегания слоев, питающих грязевые вулканы. Эти зависимости надежно прослеживаются до температуры, по крайней мере,  $80^\circ\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты многолетнего мониторинга флюидов, выносимых на поверхность 42 грязевыми вулканами Керченско-Таманской области, впервые позволили систематически охарактеризовать изотопно-геохимические особенности состава их водной и газовой фаз. На основании обширного массива аналитических данных удалось выявить закономерности пространственных вариаций характеристик этих флюидов и дать их генетическую интерпретацию.

На территории протяженностью около 200 км между Кавказом и Крымским горстом, неискаженные характеристики грязевулканических флюидов в большинстве своем демонстрируют согласованные изменения и коррелируются с температурами  $t(\text{Mg-Li})$  и глубинами  $h(\text{Mg-Li})$  флюидогенерации,

реконструированными с использованием гидрогеохимических термометров. Своеобразной региональной “границей” выступает географическая линия Керченского пролива относительно которой часть изотопно-геохимических характеристик флюидных компонентов грязевулканических систем изменяется более или менее симметрично по мере удаления от нее на запад или на восток. Наиболее вероятным объяснением этого феномена является резкое увеличение мощности (до ~6 км) майкопской толщи в зоне заложения Керченского пролива. Таким образом, генеральные характеристики флюидов, выносимых к поверхности большинством грязевых вулканов региона, преимущественно контролируются температурным режимом созревания С-Н-О-Н-(S) флюидов на разных уровнях достаточно монотонной майкопской толщи. Отклонения от этого тренда единичны и находят объяснение в особенностях локальной геологической ситуации.

Самостоятельным комплексом изотопно-геохимических характеристик обладают флюидные системы грязевых вулканов, расположенных на границе с горными сооружениями Кавказа и Крыма, где начинает сказываться влияние блочной и надвиговой тектоники, а в общий флюидооборот вовлекаются дополнительные источники воды и газов.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Анализ пространственных трендов изменения геохимических характеристик грязевулканических вод и газов, а также оценки пластовых температур, выполненные по Mg-Li геотермометру, позволяют связать грязевулканические флюиды с отложениями майкопской серии, мощность которых в исследуемом регионе варьирует от 1 до 5–6 км.

2. Для флюидных систем Керченско-Таманской области впервые был выявлен температурный интервал ( $40\text{--}80^\circ\text{C}$ ) обогащения флюидов изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$ :  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  – до  $+22.8\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3)$  – до  $+38.9\text{‰}$ . Вероятнее всего, его существование обусловлено процессами биодegradации углеводородов нефтяного ряда. Именно с этой температурной зоной мы связываем поступление в грязевулканические воды и газы больших объемов углекислоты, концентрация которой в газовой фазе может достигать 20–80%.

3. Показано, что при более высоких значениях температур флюидогенерации ( $80\text{--}130^\circ\text{C}$ ), соответствующих глубинам примерно 2.5–3.5 км, процесс образования изотопно-тяжелой  $\text{CO}_2$  постепенно угасает. При этом также заметно снижаются объемы поступления  $\text{CO}_2$  во флюидные системы грязевых вулканов. Для этой зоны характерны  $\text{CO}_2$  и TDC с почти такими же низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-23.8\text{‰}$ ... $+2.9$  и  $-2.3\text{‰}$ ... $+26\text{‰}$  соответственно), как и в самой низкотемпературной ( $<45^\circ\text{C}$ ) зоне развития ( $-21.8\text{‰}$ ... $+5.9$  и  $-23.3\text{‰}$ ... $+21.6\text{‰}$ ).

4. При температурах флюидогенерации  $100\text{--}130^\circ\text{C}$ , значения  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{CH}_4$  достигают максимальных значений ( $-43.5\text{‰}$ ... $-33.8\text{‰}$ ), в то время как

при более низких значениях  $t(\text{Mg-Li})$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  изменяется от  $\sim -72.5$  до  $-50\%$ .

5. В общем балансе метана, присутствующего в составе грязевулканических газов, могут участвовать несколько различных источников  $\text{CH}_4$ , вклад которых в разных температурных зонах может существенно меняться. При низких температурах ( $<45^\circ\text{C}$ ) доминирует первичный микробиальный метан. В диапазоне температур от  $40$  до  $80^\circ\text{C}$  метан имеет смешанное происхождение: местами преобладает термогенный метан, но часто в составе  $\text{CH}_4$  присутствует значительная доля “биодеградационного” (вторичного) метана, образующегося при биогенном разложении тяжелых углеводородов. Доля такого метана в общем балансе этого газа часто достигает почти  $100\%$ ; ему всегда сопутствует углекислота с высокими ( $>+1\%$ ) значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . При температурах  $>80^\circ\text{C}$  первичный и вторичный  $\text{CH}_4$  практически не участвуют в балансе метана грязевулканических газов, и метан имеет преимущественно термогенный генезис.

6. Впервые был определен изотопный состав  $\text{N}_2$  в грязевулканических газах. Значения  $\delta^{15}\text{N}$  изменяются от  $-5.2$  до  $-0.1\%$  ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{cp}} = -2.3 \pm 0.9\%$ ,  $n = 35$ ) и указывают на примесь азота неатмосферного генезиса. Обратная зависимость, обнаруженная между величинами  $\delta^{15}\text{N}$  в  $\text{N}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  в  $\text{HCO}_3$  и расчетными температурами флюидогенерации ( $t(\text{Mg-Li})$ ), позволяет связать генезис этого азота с процессами преобразования органического вещества в ходе литогенеза осадочных толщ.

В целом, проведенное исследование выявило хорошую согласованность разных геохимических характеристик водной и газовой фаз грязевулканических выбросов. Все наблюдающиеся флуктуации и зависимости могут быть проинтерпретированы как следствие процессов взаимодействия в системе “вода–порода–органическое вещество” на разных уровнях разреза осадочной толщи. Поэтому мы считаем, что в большинстве изученных вулканов все элементы флюидной системы (газовая и водная фазы) формировались в едином геохимически уравновешенном резервуаре. Случаи с участием в грязевулканических системах Керченско-Таманской области флюидов, поступающих с разных уровней геологического разреза, единичны. Все это указывает на гидрогеологическую изолированность грязевулканических каналов от флюидных систем, располагающихся выше по разрезу. Таким образом, флюиды, разгружающиеся на поверхности земли через грязевые вулканы, характеризуются с минимальными искажениями геохимическую специфику пластовых флюидов, формирующихся на ранних температурных стадиях нефте-газогенерации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Б.Г. Покровскому за большой объем выполненных определений изотопного состава O и H в собранных нами пробах воды,

а также I. Viganò и A. Zuiderweg (IMAU) за серию определений  $\delta^2\text{H}$  в метане из грязевых вулканов Таманского полуострова.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01056П).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Nafta-Press, 2015. 322 с.
- Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г. и др. Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Таманского полуострова (Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 1. С. 52–59.
- 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.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Полетаев А.В. Изотопы углеводородных газов Азербайджана. Баку: Nafta-Press, 2013. 107 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // ДАН. 2011. Т. 440. № 2. С. 256–261.
- Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // ДАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 82–86.
- Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблема их генезиса // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 6. С. 525–538.
- 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., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. и др. Изотопно-геохимические особенности газов грязевых вулканов Восточной Грузии // Литология и полез. ископаемые. 2009. № 2. С. 203–218.
- Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления // Тр. ГИН РАН. Вып. 599 / Отв. ред. Б.Г. Поляк. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
- Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512.
- Попков В.И. Складчато-надвиговые дислокации. М.: Научный мир, 2001. 136 с.
- Попков В.И. Чешуйчато-надвиговое строение Северо-Западного Кавказа // ДАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 223–226.
- Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 283 с.
- Туголесов Д.А., Горшков А.С., Мейснер Л.Б. и др. Тектоника мезо-кайнозойских отложений Черноморской впадины. М.: Недра, 1985. 215 с.



- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, 1986. 148 с.
- Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005. 176 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев А.Д. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазодобываемостью. Баку: ЭЛМ, 1980. 165 с.
- Babadi M.F., Mehrabi B., Tassi F., Cabassi J. et al. Origin of fluids discharged from mud volcanoes in SE Iran // *Mar. Pet. Geol.* 2019. V. 106. P. 190–205.
- Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements*. 2005. V. 1. P. 79–84.
- Cartigny P., Marty B. Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere–Crust–Mantle Connection // *Elements*. 2013. V. 9. P. 359–366.
- Chao H.-C., You C.-F., Sun C.-H. Gases in Taiwan mud volcanoes: Chemical composition, methane carbon isotopes, and gas fluxes // *Applied Geochemistry*. 2010. V. 25(3). P. 428–436.
- Galimov E.M. Isotope organic geochemistry // *Org. Geochem.* 2006. V. 37. P. 1200–1262.
- Giggenbach W.F. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 113(4). P. 495–510.
- Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // *Chem. Geol.* 1986. V. 57. № 1. P. 41–62.
- 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.
- Marty B., Dauphas N. The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to Present // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 206. P. 397–410.
- Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Org. Geochem.* 2011. V. 42. P. 184–207.
- Milkov A.V., Etiopie G. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples // *Org. Geochem.* 2018. V. 125. P. 109–120.
- Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Ches-hko A.L. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Northern Caucasus // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64(11). P. 1925–1944.
- Snodgrass J.E., Milkov A.V. Web-based machine learning tool that determines the origin of natural gases // *Computers & Geosciences*. 2020. V. 1. 10459.

## Mud-Volcanic Fluids of the Kerch-Taman Region: Geochemical Reconstructions and Regional Trends. Report 2. The Genesis of Mud-Volcanic Gases and Regional Geochemical Trends

V. Yu. Lavrushin<sup>1, 2, \*</sup>, A. S. Aydarkozhina<sup>1</sup>, E. V. Sokol<sup>2, \*\*</sup>, G. A. Chelnokov<sup>1</sup>, O. L. Petrov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Geological Institute RAS (GIN RAS), Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Geology and Mineralogy named after V.S. Sobolev SB RAS (IGM SB RAS), prosp. Acad. Koptyuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: v\_lavrushin@ginras.ru

\*\*e-mail: sokol\_ag@mail.ru

The chemical and isotopic signatures of mud volcanic fluids were determined for 42 mud volcanoes (MVs) of the Kerch-Taman province (the Crimea – Caucasus region). The analysis of spatial trends of geochemical characteristics changes mud-volcanic waters and gases, and estimates of formation temperatures using the Mg-Li geothermometer allow us to link mud-volcanic fluids with the deposits the Maikop series, the thickness of which in the studied region varies from 1 to 5–6 km. It was shown that increasing concentrations of CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and values of δ<sup>18</sup>O in H<sub>2</sub>O and δ<sup>13</sup>C in CH<sub>4</sub>, as well as decrease concentrations of Cl<sup>-</sup> and δ<sup>13</sup>C in HCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>, correlate with an increase in the thickness of the Maikop sedimentary strata in the central part of the Kerch-Taman region. While on the periphery of this region – in the foothills of the Caucasus and Crimea orogens, this correlation is lost. Within these areas, mud-volcanic systems are affected by active tectonic processes, as a result of which additional (more “high-temperature”) sources of water and gas contribute to the composition of their fluids. Using the Kerch-Taman region gases as an example, it is shown for the first time that the enrichment of mud-volcanic fluids with isotope-heavy CO<sub>2</sub> (δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> to +22.8‰; δ<sup>13</sup>C<sub>HCO<sub>3</sub></sub> to +38.9‰) occurs in a narrow range of reservoir temperatures (40–80°C). At higher temperatures, the segregation processes of isotope-heavy CO<sub>2</sub> are close down. These trends allow us to associate CO<sub>2</sub> with high values of δ<sup>13</sup>C with the processes of hydrocarbon biodegradation. Using δ<sup>13</sup>C (in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) and δ<sub>2</sub>H (in CH<sub>4</sub>) classification, it was shown that at least three sources of methane could participate in the CH<sub>4</sub> balance: microbial (primary), “biodegradation” (secondary), and thermogenic. At the same time, the share of “secondary” methane in some cases can reach almost 100%. In the studied mud-volcanic gases, the isotopic composition of molecular nitrogen was determined for the first time. The values of δ<sup>15</sup>N vary from –5.2 to –0.1‰ (δ<sup>15</sup>N<sub>av</sub> = –2.3 ± 0.9‰, n = 35) and indicate a significant admixture of non-atmospheric nitrogen. The found inverse relationship between the values of δ<sup>15</sup>N in N<sub>2</sub>, δ<sup>13</sup>C in HCO<sub>3</sub>, and the calculated fluid generation temperatures (t(Mg-Li)) allows us to link the genesis of this nitrogen with the processes of organic matter transformation during the lithogenesis of sediments.

*Keywords:* mud volcanoes, stable isotopes H, C, N in gases, Kerch and Taman peninsulas.