

УДК 551

ИЗОТОПНЫЕ СИСТЕМЫ СТРОНЦИЯ И КИСЛОРОДА В ВОДАХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

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

Геологический институт РАН

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

Поступила в редакцию 18.02.2013 г.

В 10 из 11 проанализированных проб вод грязевых вулканов Таманского полуострова отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ находятся в пределах 0.70734–0.70957, которые практически совпадают с интервалом, характерным для осадочных карбонатов мезозойского и кайнозойского возраста, но резко отличаются от $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в глинистых отложениях майкопской серии (0.7157 ± 0.0022). Эти данные свидетельствуют об определяющем влиянии на изотопный состав Sr карбонатных коллекторов и относительно малой роли элизионных растворов. Влияние последних заметно лишь в воде вулкана Гладковский ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71076$). Высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах (до 14.2‰) также могут интерпретироваться как результат изотопного обмена с осадочными карбонатами при температурах порядка 150°.

DOI: 10.7868/S0024497X13060025

Механизмы формирования грязевых вулканов и источники грязевулканических флюидов обсуждаются на протяжении многих десятилетий. Согласно наиболее распространенной точке зрения, грязевой вулканизм тесно связан с процессом преобразования органического вещества в осадочном чехле и формированием месторождений нефти и газа [Губкин, Федоров, 1938; Холодов, 2002], хотя существуют определенные разногласия о глубинах, на которые распространяются грязевулканические системы. Геологическим признаком положения корней вулканических аппаратов считается возраст обломков пород и грязевулканической брекчии. В ранних работах считалось, что брекчия таманских вулканов не содержит пород древнее майкопских [Авдусин, 1948; Белоусов, Яроцкий, 1936]. Однако позднее было установлено, что в выбросах многих вулканов встречаются фрагменты и более древних отложений – эоценовых, палеоценовых, меловых и даже верхнеюрских [Шардаров и др., 1962]. Обломки нижнемеловых пород, по петрографическим данным (без подтверждения хроностратиграфическими определениями), были отмечены в брекчиях вулканов Семигорского, Шуго, Гладковского, Северо-Ахтанизовского, Кучугурского, Карабетовой горы, Гнилой, Миски и Сопки. На вулкане Шуго изотопным датированием определен нижнемеловой возраст обломков глауконитовых песчаников — 120 млн лет [Шнюков и др., 1986]. Впрочем, стоит отметить, что возраст брекчий далеко не всегда устанавливался биостратиграфическими или радиометрическими определениями, а по одним литологическим признакам точную стратиграфическую привязку сделать трудно.

По мнению В.Н. Холодова [2002], очаги грязевых вулканов чаще располагаются в глинистых толщах, которые слагают верхние ~5 км осадочного чехла, и питаются преимущественно элизионными растворами, образующимися при переходе смектита в иллит. В работе В.Н. Холодова [2002], вместе с тем, приводились данные геофизических исследований, согласно которым корни вулканов уходят на значительно большую глубину. Высказывалось также предположение, что грязевулканические системы (в том числе и Таманского полуострова) представляют собой каналы разгрузки глубинных углеводородных флюидов [Ковалевский, 1940; Валяев и др., 1985; Валяев, 1994 и др.], однако присутствия в них магматогенной составляющей, маркируемой мантийным гелием, обнаружено не было [Лаврушин и др., 1996].

Изучение изотопного состава кислорода и водорода в водах грязевых вулканов показало, что они заметно отличаются от атмосферных осадков и поверхностных вод региона [Лаврушин и др., 2005]. Было высказано предположение, что сильное (до 10‰) обогащение вод некоторых вулканов ^{18}O является следствием активных геохимических процессов, происходящих в системе водопорода, например, процесса преобразования смектита в иллит, а широкие вариации изотопного состава кислорода обусловлены смешением элизионных и поровых вод. К сходным выводам пришли авторы, изучавшие геохимию вод грязевых вулканов Тайваня [Chen-Feng You et al., 2004] и Средиземноморья [Dählmann, de Lange, 2003].

В данной статье проблема генезиса грязевулканических эманаций рассматривается в свете

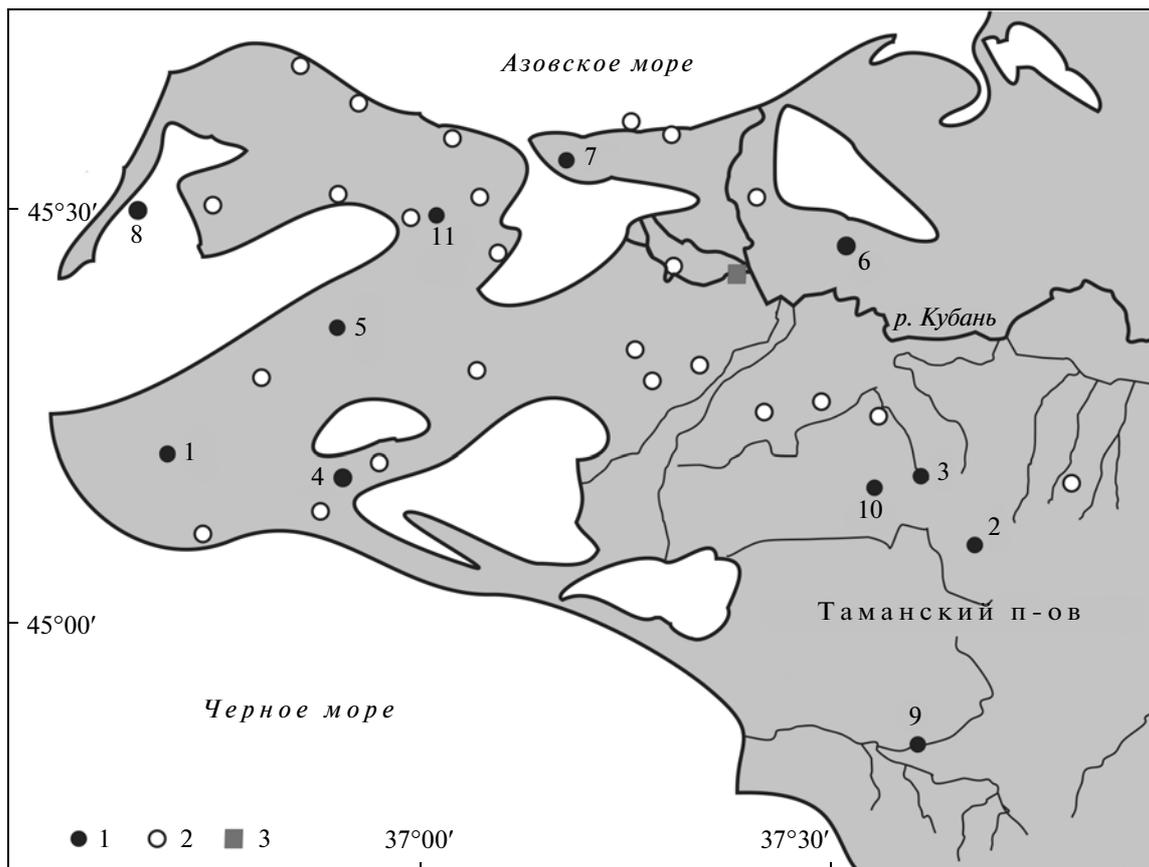


Рис. 1. Схема расположения изученных грязевых вулканов. 1 – вулканы, в воде которых определен изотопный состав стронция и кислорода; 2 – остальные грязевые вулканы Таманского п-ва; 3 – местоположение отбора пробы воды р. Кубань; (цифры на рисунке – названия вулканов: 1 – Карabetова гора, 2 – Гладковский, 3 – Шуго, 4 – Бугазский, 5 – Шапурский, 6 – г. Гнилая, 7 – Сопка, 8 – Чушка, 9 – Семигорский, 10 – Восток, 11 – Центр. Цимбалы.

новых данных по изотопному составу стронция и кислорода, определенных в пробах воды из 11 грязевых вулканов Таманского полуострова (рис. 1).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Пробы воды из 11 грязевых вулканов, расположенных в различных частях Таманского полуострова (см. рис. 1), были отобраны в июле 2009 г. Подготовка проб и выделение стронция для изотопного анализа проводилось стандартным методом ионообменной хроматографии в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН. Измерения отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в водах грязевых вулканов выполнены в лаборатории Geosciences Environment Toulouse (GET, Франция) на масс-спектрометре MAT-261 с точностью ± 0.00004 . Измерения отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в воде р. Кубань и в 4-х образцах карбонатов, выделенных из глин грязевых вулканов путем выщелачивания 2N соляной кислотой, проведены в ГИН РАН на масс-спектрометре MAT-260 с точностью ± 0.0001 .

Для определения изотопного состава кислорода был использован комплекс аппаратуры корпорации ThermoFisher, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage и установку Gas-Bench II. Значения $\delta^{18}\text{O}$ приводятся в промилле (‰) относительно стандарта V-SMOW. Точность (воспроизводимость) определения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ находится в пределах $\pm 0.2\text{‰}$.

Измерения концентрации стронция и рубидия проведены методом ICP-MS (на приборе X-7 ICP-MS, Thermo Elemental, США) в Аналитическом центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Россия).

Содержания хлора и растворенного неорганического углерода (HCO_3^-) определялись методом титрования водных растворов в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН (определения Cl) и непосредственно после отбора проб в экспедиции (HCO_3^-).

Таблица 1. Изотопный состав стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Тамани и некоторые данные по химическому составу вод

№ авторский	Название вулкана	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	Sr, мг/л	Rb/Sr	Cl, г/л	Ca/Cl	HCO_3 , г/л
1/09	Карabetова гора	0.70899	14.2	0.379	0.089	1.45	0.0145	9.15
2/09БГ	Гладковский	0.71076	5.0	41.99	0.014	11.35	0.1374	0.34
3-1/09 БГ	Шуго	0.70957	5.2	12.37	0.0033	7.80	0.0038	3.93
4-1/09	Бугазский	0.70854	10.1	1.362	0.0015	2.62	0.0094	6.01
6-1/09	Шапурский	0.70834	3.2	2.449	0.0156	5.74	0.0025	7.38
9-2/09БГ	Гнилая гора, центр	0.70935	1.9	0.593	0.0023	5.81	0.0008	2.56
11/09 БГ	Сопка	0.70898	-3.4	0.108	0.017	3.05	0.0032	1.46
12/09	Чушка	0.70855	3.0	2.478	0.0028	4.25	0.0072	5.40
14-1/09	Семигорский	0.70734	10.3	5.088	0.0021	2.13	0.0064	5.25
15/09	Восток	0.70861	3.3	0.662	0.0117	3.19	0.0050	3.72
17-1/09	Центр.(вост) Цимбалы	0.70844	3.8	1.412	0.0013	3.55	0.0084	3.63
8р/09	Р. Кубань	0.7087	-12.1	—	—	—	—	—
1/09	Карabetова гора, карбонатная вытяжка из глины	0.7090	33.0	—	—	—	—	—
3/09	Шуго, то же самое	0.7086	30.7	—	—	—	—	—
11/09	Сопка, то же самое	0.7085	31.1	—	—	—	—	—
12/09	Чушка, то же самое	0.7083	29.9	—	—	—	—	—

Примечания. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах: 1/09 = 0.9, 3/09 = 3.6, 11/09 = 7.9, 12/09 = -0.5 ‰. Прочерк — нет данных

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изученных пробах воды варьируют от 0.70734 до 0.71076 (табл. 1), однако в большинстве образцов (7 из 11), эти значения заключены в сравнительно узком интервале — от

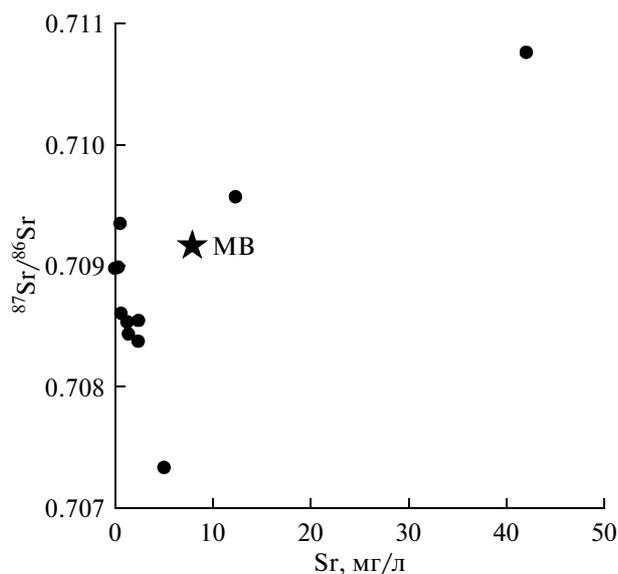


Рис. 2. Соотношение изотопного состава стронция и его содержания в водах вулканов Таманского п-ова. МВ — современная морская вода.

0.70838 до 0.70899. Заметно более низкое значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70734$ зарегистрировано в воде вулкана Семигорский, который расположен в южной части Таманского п-ова (см. рис. 1), а более высокие (0.70935, 0.70957, 0.71076) в водах вулканов Гнилая гора, Шуго и Гладковский, расположенных на восточной периферии изученной территории.

Содержание стронция в водах грязевых вулканов варьирует в очень широких пределах — от 0.1 до 50 мг/л. Общей корреляции между содержанием и изотопным составом стронция не наблюдается (рис. 2). Воды с низким содержанием Sr (менее 1 мг/л), в которых легче всего могла бы происходить контаминация чужеродным стронцием, на деле характеризуются небольшим разбросом значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — от 0.70861 до 0.70935. Увеличение содержания Sr сопровождается увеличением значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в вулканах восточной части полуострова и уменьшением значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в вулканах южной и западной части (см. табл. 1 и рис. 2). Для значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ обнаруживается положительная корреляция с содержанием хлора и отрицательная — с содержанием растворенного неорганического углерода (рис. 3а, б).

Отношения Rb/Sr в грязевулканических водах невелики (0.089–0.0013). Если принять для этих вод возраст майкопского яруса (около 25 млн лет), то наибольшее из этих значений приводит к поправке на радиоактивный распад рубидия для

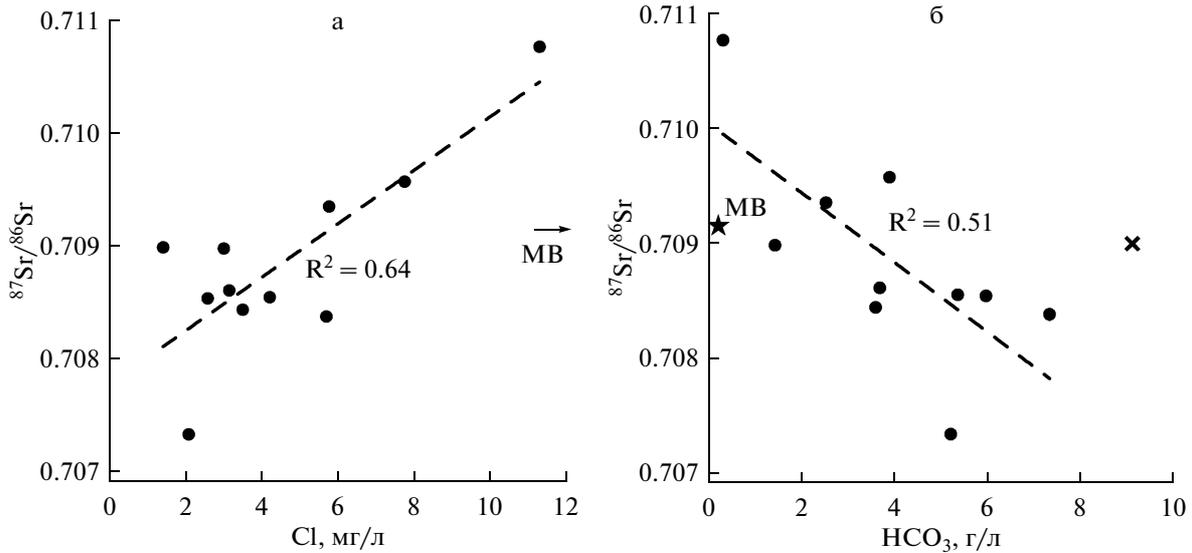


Рис. 3. Соотношение изотопного состава стронция и содержаний хлора (а) и содержаний бикарбонат иона (б) в водах грязевых вулканов. x – вода вулкана Карабетова гора, не учтенная при расчете коэффициента корреляции. MB – современная морская вода.

изотопного отношения стронция менее 0.0001, а остальные дают поправку как минимум на порядок меньшую. В связи с этим, в рамках наших представлений о возможном возрасте вод грязевых вулканов, радиоактивный распад в период существования растворов как причина вариаций $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ может не рассматриваться.

Величина $\delta^{18}\text{O}$ в исследуемых пробах вод меняется в диапазоне от -3.4 до $+14.2$ ‰ (см. табл. 1). Самое низкое значение $\delta^{18}\text{O}$ отмечено в воде вулкана Сопка, самое высокое – в вулкане Карабетова гора. Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ в водах вулканов Тамани составляет 5.1 ± 4.8 ‰, что хорошо согласуется с данными, опубликованными ранее [Лаврушин и др., 2005]. Соотношение изотопного состава кислорода и стронция (рис. 4) носит сложный характер, что позволяет предположить наличие как минимум трех источников вещества, геохимическая природа которых будет рассмотрена в следующем разделе. Здесь отметим, что современная морская вода ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70915$, $\text{Sr} = 8$ мг/л, $\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1$ ‰, $\text{HCO}_3 = 0.14$ г/л, $\text{Cl} = 19.35$ г/л) не совпадает с конечными членами линии смешения ни на одной из приведенных выше диаграмм (см. рис. 2, 3, 4) и, следовательно, не является принципиальным источником грязевулканических эманаций.

Рассеянный карбонатный материал, содержащийся в небольшом количестве (от 1 до 12%) в цементе грязевулканических брекчий, по изотопному составу стронция мало отличается от вод грязевых вулканов Карабетова гора и Чушка. В карбонатном материале брекчий вулканов Шуго и Сопка значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ несколько ниже, чем в воде (см. табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На многочисленных примерах показано, что изотопный состав стронция в подземных водах определяется составом коллекторов [Фор, 1989], среди которых можно выделить три основных типа: 1) изверженные породы мантийного генезиса,

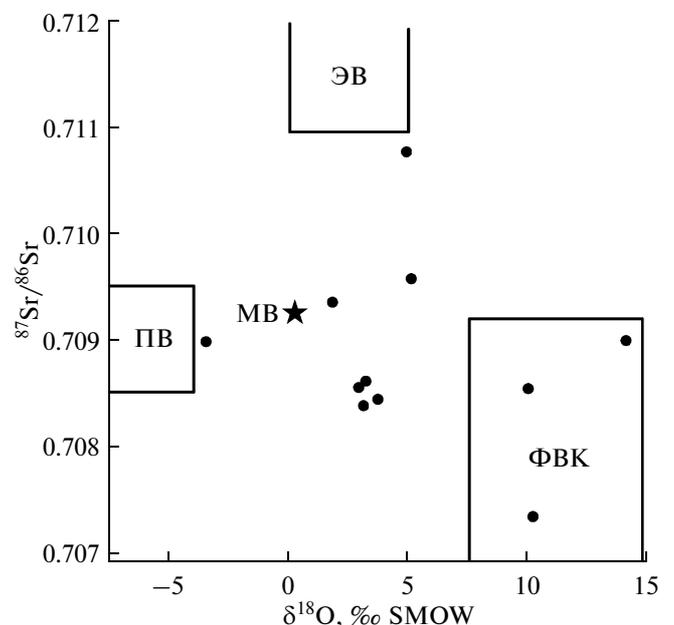


Рис. 4. Изотопный состав кислорода и стронция в водах грязевых вулканов и в их вероятных источниках. ПВ – поверхностные воды атмосферного происхождения, ЭВ – элизионные воды, ФВК – формационные воды в карбонатных коллекторах глубокого залегания, MB – современная морская вода.

Таблица 2. Изотопный состав Sr и содержания Rb и Sr в глинистых породах майкопской свиты, Кубанская сверх-глубокая скважина

№ лаб.	№ авт.	Глубина, м	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr, мкг/г	Rb, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$
4346	87	3905.4	0.7197	74.9	115	4.45
4347	77	3878	0.7114	51.7	18.7	1.05
4383	44*	3772.5	0.7163	26.2	146.3	16.2
4390	44**	3772.5	0.7167	379	134	1.02
4349	425	2466.0	0.7172	74.8	82.7	3.20
4384	425*	2255.0	0.7142	176	130	2.15
4387	425**	2255.0	0.7160	114	130	3.31
4357	87	455.0	0.7144	158	143	2.62
4354	70	372.0	0.7147	151	145	2.79
4351	61	320.3	0.7168	144	120	2.40

Примечание. * фракция <0.001 мм; ** фракция 0.001–0.002; остальные – валовые пробы.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.704 \pm 0.002$ [Виноградов, Вакин, 1983]; 2) осадочные карбонаты, наследующие изотопный состав стронция морской воды, который в течение мезозоя и кайнозоя увеличился от 0.7068 до 0.70915 [Veizer et al., 1999] и 3) древние силикатные породы и продукты их разрушения – терригенные осадки, характеризующиеся высокими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.712$ и широкими вариациями изотопного состава стронция [Фор, 1989].

В таблице 2 приведены данные по изотопному составу стронция в терригенных отложениях майкопской серии, которые рассматриваются в качестве наиболее вероятного источника элизионных растворов, участвующих в питании грязевых вулканов Таманского полуострова. Среднее значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них ожидаемо высокое – 0.716 при разбросе от 0.711 до 0.720. Приведенное среднее значение можно рассматривать как наиболее

вероятное для элизионных вод, которые формируются при переходе смектита в иллит.

Как отмечалось выше, вулканогенные породы в осадочном чехле Таманского полуострова практически отсутствуют, а в газах грязевых вулканов не обнаружено мантийного гелия. Это позволяет не рассматривать изверженные породы в качестве вероятного источника стронция в водах вулканов. Разброс величин $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, очевидно, свидетельствует о смешении двух источников стронция: терригенного и карбонатного, причем последний в большинстве грязевых вулканов Таманского полуострова явно преобладает (рис. 5). Наиболее низкое значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70734$, установленное в водах вулкана Семигорский практически совпадает с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде поздней юры – раннего мела [Veizer et al., 1999], из чего можно заключить, что юрские карбонаты, слагающие нижнюю часть осадочного чехла Таманского п-ова, являются в них основным источ-

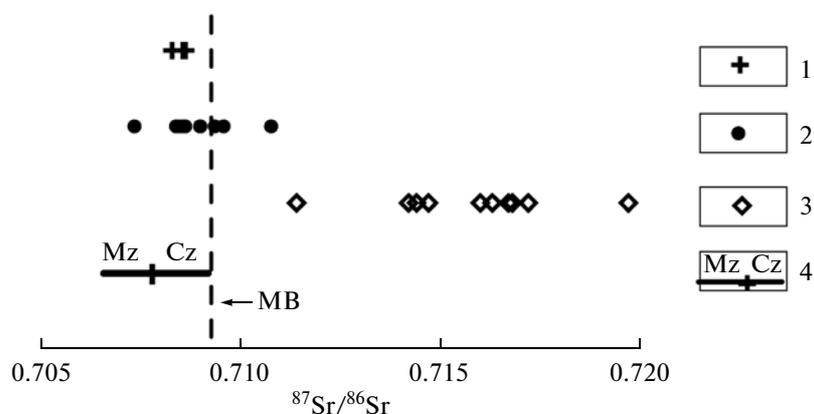


Рис. 5. Сопоставление изотопного состава стронция в грязевых вулканах, осадочных карбонатах и глинистых породах майкопской свиты. 1, 2 – грязевые вулканы: 1 – карбонаты, 2 – воды; 3 – глины майкопской свиты; 4 – осадочные карбонаты мезозоя и кайнозоя [Veizer et al., 1999].

ником стронция. Стоит также отметить, что наибольшее количество обломков известковых пород встречается в брекчиях Семигорского вулкана, который располагается ближе всего к предгорьям Большого Кавказа.

Терригенный источник стронция наиболее заметную роль играет в воде вулкана Гладковский, существенно обогащенной по сравнению с водами других вулканов радиогенным стронцием. По химическому типу (Cl-Ca-Na) вода этого вулкана коренным образом отличается от остальных вод грязевых вулканов Таманского полуострова, для которых, в общем, характерны воды состава (HCO₃-(Cl)-Na) [Шнюков и др., 1986; Лаврушин и др., 2005]. Эффективное выщелачивание стронция из терригенных пород, очевидно, связано в данном случае с высоким содержанием хлора, источником которого, возможно, являются эвапориты. Причина общей положительной корреляции между изотопным составом стронция и содержанием хлора, тем не менее, не совсем понятна. Значительно проще объяснить отрицательную корреляцию между значениями ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и содержанием бикарбонат-иона: чем больше в растворе углекислоты, тем активнее он взаимодействует с карбонатными породами.

Для основной группы вод грязевых вулканов логично предположить смешанный, терригенно-карбонатный источник стронция. Формально можно допустить, что единственным источником стронция в них были не юрские, а более молодые карбонаты: отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.708–0.709 имела морская вода и, соответственно, морские карбонаты в интервале от позднего мела до неогена (см. рис. 5). Следует учесть, что эволюционные кривые ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr проводятся по минимальным для данного времени отношениям, которые получают по наименее измененным (в идеале – не измененным) карбонатам, а более высокие значения свидетельствуют о загрязнении терригенным стронцием.

Вероятно, все воды грязевых вулканов содержат в разных пропорциях как “карбонатный”, так и “терригенный” стронций, что подтверждается корреляцией ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr с общей карбонатностью. Если предположить, что в “карбонатном” стронции значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr были близки юрским ~0.707, а в “терригенном” ~0.716, как в майкопской серии, то содержание карбонатного стронция в основной группе изученных вод (0.70838–0.70899) можно оценить приблизительно в 80%, а терригенного, соответственно, в 20%. Поскольку в реальных растворах, дренирующих юрские и, тем более, более молодые карбонатные толщи, значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr были выше 0.707, приведенные цифры для “карбонатного” стронция следует расценивать как “карбонатного” стронция в воде вулкана Семигорский должна быть оценена не менее, чем в 90%.

Изотопный состав кислорода в подземных водах контролируется значительно большим количеством факторов, чем изотопный состав стронция. Среди них, наряду с составом коллекторов, следует назвать температуру и материальный баланс в системе вода/порода, а также первичное значение δ¹⁸O, характеризующее происхождение воды.

Значительная доля обедненных ¹⁸O вод атмосферного происхождения идентифицируется лишь в сальзе вулкана Сопка (δ¹⁸O = –3.4‰, см. табл. 1). Воды остальных вулканов обогащены ¹⁸O как относительно атмосферной, и морской воды. Очевидно, что именно эти высокие и даже ультравысокие до 14.2‰, (вулкан “корни” грязевых вулканов, тогда как поверхностные воды атмосферного происхождения (поле ПВ, см. рис. 4) вовлекаются в грязевулканический процесс вблизи или даже на поверхности земли.

Воды, дренирующие при высоких температурах карбонатные коллектора (поле ФВК, см. рис. 4), теоретически должны иметь более высокие значения δ¹⁸O, чем воды, дренирующие терригенные толщи, так как значения δ¹⁸O в осадочных карбонатах (25–30‰) существенно выше, чем в терригенных породах (15–20‰). Этот вывод находится в хорошем соответствии с эмпирическим материалом: в высококонцентрированных рассолах, залегающих на глубинах более 3 км в карбонатных коллекторах, величины δ¹⁸O достигают 6–8‰ [Shepard, 1986; Kharaka, Thordsen, 1992], что примерно соответствует изотопному равновесию с карбонатами (δ¹⁸O = 25‰) при 100°C [O’Neil et al., 1969]. Химический и изотопный состав этих вод, обычно относимых к разряду “формационных”, претерпел столь сильные изменения в результате взаимодействия с породами, что установить их первичную природу оказывается практически невозможным. Допускается, что это могли быть как захороненные морские, так и атмосферные воды. При более высоких температурах и низких отношениях вода/порода изотопно-кислородный сдвиг в термальных водах с карбонатными коллекторами может достигать 15–20‰. Рекордно высокая величина δ¹⁸O = 14.7‰ установлена в источнике района Лансароте на Канарских островах, где температура достигает 300°C [Arana, Panichi, 1974]. Нельзя не отметить, что она очень близка к значению δ¹⁸O = 14.2‰ в воде вулкана Карабетова гора (см. табл. 1)

В некоторых предшествующих работах высокие значения δ¹⁸O связывались главным образом с дегидратацией глинистых минералов. По нашему мнению, этот вывод должен быть скорректирован. Изотопный состав кислорода в воде, которая выделяется при переходе смектита в иллит, невозможно определить экспериментально, поэтому для его оценки обычно исходят из величины изотопного равновесия, которое в системе

сметит-вода и иллит-вода при $\sim 100^\circ\text{C}$ составляет 14–15‰ и при $\sim 150^\circ\text{C}$ – 9–10‰ [Savin, Lee, 1988; Sheppard, Gilg, 1996]. Поскольку значения $\delta^{18}\text{O}$ в глинистых минералах терригенных пород обычно близки к 20‰, а аутигенных морских к 25‰ [Savin, Epstein, 1970а; б], изотопный состав кислорода в эллизионных водах оценивался величиной $\delta^{18}\text{O} \sim 10\text{‰}$ [Лаврушин и др., 2005].

При этом, однако, не учитывалось несколько важных обстоятельств: 1) в природных глинах обычно содержится 50–60% собственно глинистых минералов и 40–50% минерального детрита, представленного преимущественно кварцем, который имеет близкие или даже несколько более низкие, чем глинистые минералы, значения $\delta^{18}\text{O}$. Фракционирование изотопов кислорода между кварцем и водой при $\sim 100^\circ\text{C}$ достигает 21–22‰, и при $\sim 150^\circ\text{C}$ – 15–17‰ [Clayton et al., 1972; Zheng, 1993], соответственно значения $\delta^{18}\text{O}$ равновесной с кварцем воды при 100°C должны быть близки к 0‰, а воды, равновесной с кварц-сметитовой смесью не превышать 5‰; 2) В глинистых минералах существует внутреннее фракционирование изотопов кислорода между силикатной частью и ОН-группой, причем в ОН-группе величина $\delta^{18}\text{O}$ примерно на 30‰ ниже, чем в “целом” минерале [Hamza, Epstein, 1980; Girard, Savin, 1996]. Есть основания полагать, что вода, выделяющаяся при дегидратации гидроксилсодержащих минералов, отчасти наследует изотопный состав ОН-группы. Либо этим обстоятельством, либо кинетическими эффектами объясняется то, что дегидратационная вода, получаемая в лабораторных экспериментах, оказывается сильно обедненной ^{18}O по отношению к равновесию в системе минерал-вода [Clayton, Mayeda, 2009; Дубинина и др., 2012]. Вода, которая выделялась при дегидратации серпентина, независимо от температуры была, в частности, обеднена ^{18}O по отношению к “целому” минералу на 27‰ [Clayton, Mayeda, 2009].

Принимая во внимание вышеизложенное, изотопный состав кислорода в эллизионных водах (поле ЭВ, рис. 4) можно оценить величинами $\delta^{18}\text{O} = 0 - +5\text{‰}$, которые близки к величине в воде вулкана Гладковский с существенно “терригенным” изотопным составом стронция. Характерные для вод грязевых вулканов более высокие $\delta^{18}\text{O}$ определенно свидетельствуют о высокотемпературном контакте с осадочными карбонатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воды грязевых вулканов Таманского полуострова по изотопному составу стронция очень близки к карбонатным осадочным породам мезозоя и кайнозоя, слагающим нижнюю часть осадочного чехла и сильно отличаются от терригенных глинистых пород майкопской свиты. Из этого следует, что во-

ды вулканов происходят, главным образом, из карбонатных коллекторов, тогда как рассчитанная доля “терригенного” стронция, извлеченного эллизионными водами из пород майкопской свиты, в большинстве вулканов находится на уровне 10–15%. В воде вулкана Семигорский она существенно ниже 10% и лишь в воде вулкана Гладковский доходит до 30%.

Данные по изотопному составу кислорода хорошо согласуются с этим выводом. Величины $\delta^{18}\text{O}$ в вулканических водах достигают 14.2‰, что может интерпретироваться как результат изотопного обмена с осадочными карбонатами при температурах порядка 150° . Большой разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ – от -3.4 до 14.3‰ отчасти связан, по видимому, с примесью эллизионных вод, но в значительно большей степени с контаминацией грунтовыми водами атмосферного происхождения, которое вследствие низких содержаний стронция мало сказывается на его изотопном составе.

Изотопные данные неплохо согласуются с наличием в грязевулканических брекчиях некоторых вулканов обломков мезозойских известняков, которые слагают нижнюю часть осадочного чехла Таманского полуострова. Можно предположить, что воды грязевых вулканов первоначально содержатся в подмайкопских карбонатных коллекторах, из которых они прорываются по тектонически ослабленным зонам сквозь глинистые пачки майкопа. Это предположение плохо согласуется с данными по химическому составу подземных вод мезозойских горизонтов, для которых характерны рассолы Cl-Na и Cl-Ca-Na типов с минерализацией до 160 г/л [Коллодий, 1971; 1983; Попков и др., 2010]. Однако, это противоречие частично может быть снято, если допустить, что солевая нагрузка теряется в процессах испарения-конденсации.

Ранее отмечалось [Холодов, 2002; Якубов и др., 1980; Попков, 2006], что в разрезе осадочного чехла кайнозойского возраста могут содержаться крупные тектонические пластины, сложенные мезозойскими карбонатами. Поэтому не исключено, что изотопный состав стронция вод грязевых вулканов формируется на глубине 3–4 км в контакте с мезозойскими карбонатами, находящимися не в коренном залегании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-00590.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдусин П.П.* Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции: петрографические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 192 с.
- Белоусов В.В., Яроцкий А.Л.* Грязевые сопки Керченско-Таманской области, условия их возникновения и деятельности. М.: ОНТИ НКГП СССР, 1936. 154 с.

- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.
- Валяев Б.М. Углеродородная дегазация Земли: масштабы и роль в нефтегазонакоплении // Геология нефти и газа. 1994. № 9. С. 38–42.
- Виноградов В.И., Вакин Е.А. Изотопный состав стронция термальных вод Камчатки // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 4. С. 965–968.
- Губкин И.М., Федоров С.Ф. Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 44 с.
- Дубинина Е.О., Перчук А.Л., Корепанова О.С. Изотопно-кислородные эффекты при дегидратации глаукофанового сланца: экспериментальные данные при P-T-условиях зоны субдукции // ДАН. 2012. Т. 444. № 5. С. 534–538.
- Ковалевский С.А. Грязевые вулканы Южно-Каспийского региона (Азербайджан и Туркмения). Баку: Азотптехиздат, 1940. 200 с.
- Коллодий В.В. Природа и условия формирования вод грязевых вулканов // Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. Киев: Наукова думка, 1971. С. 317–339.
- Коллодий В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти. Киев: Наукова думка, 1983. 246 с.
- 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., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 2. С. 143–158.
- Попков В.И. Чешуйчато-надвиговое строение Северо-Западного Кавказа // ДАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 223–226.
- Попков В., Ларичев В., Медведев С. Поликомпонентные и опресненные воды нефтегазоносных бассейнов Скифско-Туранской платформы // Геология і геохімія горючих копалин. 2010. № 2 (151). С. 78–88.
- Фор Г. Методы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2: Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
- Шардаров А.Н., Малышек В.Т., Пекло В.П. О корнях грязевых вулканов Таманского полуострова // Геологический сборник Вып. 10 М.: Гостоптехиздат 1962. С. 53–66.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, 1986. 148 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев А.Д. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: “ЭЛМ”, 1980. 165 с.
- Arana V., Panichi C. Isotopic composition of steam samples from Lanzarote, Canary island // Geothermics. 1974. V. 3. P. 142–145.
- Chen-Feng You, Gieskes J.M., Typhoon Lee et al. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // Appl. Geochemistry. 2004. V. 19. P. 695–707.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. Kinetic isotope effects in oxygen in the laboratory dehydration of magnesian minerals // J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 2212–2217.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K. Oxygen isotope exchange between quartz and water // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. P. 3057–3067.
- Dählmann A., de Lange G.J. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. V. 212. P. 377–391.
- Girard J.P., Savin S.M. Intracrystalline fractionation of oxygen isotopes between hydroxyl and non-hydroxyl sites in kaolinite measured by thermal dehydration and partial fluorination // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 469–487.
- Hamza M.S., Epstein S. Oxygen isotopic fractionation between oxygen of different sites in hydroxyl-bearing silicate minerals // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 173–182.
- Kharaka Y.K., Thordsen J.J. Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins // Isotope signatures and sedimentary records / Ed. Clauer N., Chaudhuri S. N.Y., 1992. P. 411–466. (Lecture notes in Earth Science) V. 43.
- Koepnick R.B., Denison R.E., Burke W.H. et al. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. // Chem. Geol. 1990. V. 80. P. 327–349.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5547–5558.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1970a. V. 34. № 1. P. 25–42.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1970b. V. 34. № 1. P. 43–63.
- Savin S.M., Lee M. Isotopic studies of phyllosilicates. // Rev. in Mineral. 1988. V. 19. P. 189–223.
- Sheppard S.M.F. Characterization and isotope variations in natural water // Rev. in Mineral. 1986. V. 16. P. 165–183.
- Sheppard S.M.F., Gilg H.A. Stable isotope geochemistry of clay minerals // Clay Minerals. 1996. V. 31. P. 1–24.
- Veizer J., Ala D., Azmy K. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // Chemical Geology. 1999. V. 161. № 1. P. 59–88.
- Zheng Y.-F. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 1079–1091.