

УДК 550.4: 556.3

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-5-58-71

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Георгий Алексеевич Челноков¹✉, Наталья Александровна Харитоновна²,
Василий Юрьевич Лаврушин³, Алтын Сырымкызы Айдаркожина⁴,
Гуодонг Женг⁵

¹ Геологический институт РАН, Москва, Россия; geowater@mail.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-6020-9277>

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; tchenat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

³ Геологический институт РАН, Москва, Россия; wl2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4815-7627>

⁴ Геологический институт РАН, Москва, Россия; altin.echo@mail.ru

⁵ Школа наук об окружающей среде, Китайский университет геологических наук, Ухань, Китай; zhengguodong@cug.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0002-8137-6477>

Аннотация. В статье представлены оригинальные данные по содержанию и распределению основных и редкоземельных элементов в водах 26 грязевых вулканов Керченско-Таманской области. По химическому составу изученные воды подразделяются на два типа: Na-Cl и Na-HCO₃-Cl, однако генетические коэффициенты Cl/Br, Na/Cl и Y/Ho свидетельствуют о трех основных генетических группах вулканов. Установлено, что уровни содержания редкоземельных элементов в водной фазе грязевых вулканов низки (доли мкг/л) и их отличительной особенностью являются отрицательные аномалии церия и положительные аномалии европия и гольмия. Самые высокие концентрации наблюдаются в грязевых вулканах, расположенных в пределах древнейших меловых отложений в области влияния разломов. По мере удаления от мезозойского источника их общее количество резко снижается. Выявлено, что количество свободного CO₂ в водной фазе регулирует содержания редкоземельных элементов в водах и величину аномалий церия и европия.

Ключевые слова: грязевые вулканы, геохимия, водная фаза, редкоземельные элементы, микроэлементы, Тамань, Керчь

Для цитирования: Челноков Г. А., Харитоновна Н. А., Лаврушин В. Ю., Айдаркожина А. С., Женг Г. Редкоземельные элементы в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 5. С. 58–71.

RARE-EARTH ELEMENTS INTO THE AQUEOUS PHASE OF MUD VOLCANOES OF THE KERCH-TAMAN REGION

Georgy A. Chelnokov¹✉, Natalya A. Kharitonova², Vasiliy Yu. Lavrushin³,
Altyn S. Aydarkozhina⁴, Guodong Zheng⁵

¹ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; geowater@mail.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-6020-9277>

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia; tchenat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

³ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; wl2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4815-7627>

⁴ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; altin.echo@mail.ru

⁵ School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, China; zhengguodong@cug.edu.cn, <https://orcid.org/0000-0002-8137-6477>

Abstract. This article presents original data on the content and distribution of major and rare earth elements into the waters phases from 26 mud volcanoes within the Kerch-Taman region. According to the chemical composition of the studied mud volcanic waters are represented by Na-Cl and Na-HCO₃-Cl types, and the Cl/Br, Na/Cl, and Y/ Ho ratios specify three main genetic groups of volcanoes. It was found that the rare-earth element contents in the aqueous phase of mud volcanoes are low (fractions of µg/L) and are distinguished by negative cerium anomalies and positive europium and holmium anomalies. The highest REE concentrations are observed in mud volcanoes located within the oldest Cretaceous sediments in the area of fault influence. As the distance from the Mesozoic source ΣREE sharply decreases. It has found that the free CO₂ content in the aqueous phase regulates the REE content in waters and the value of cerium and europium anomalies.

Keywords: mud volcanoes, geochemistry, aqueous phase, rare earth elements, trace elements, Taman, Kerch

For citation: Chelnokov G.A., Kharitonova N.A., Lavrushin V.Yu., Aydarkozhina A.S., Zheng G. Rare earth elements into the aqueous phase of mud volcanoes of the Kerch-Taman region. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 5: 58–71. (In Russ.).

Введение. Геохимическая характеристика состава продуктов извержения грязевых вулканов (вода, порода и газ) является базисом для понимания процессов их формирования и эволюции, а также выявления генетической связи со скоплениями углеводородов. Несмотря на многолетние исследования, природа грязевулканических проявлений Керченско-Таманского региона дискуссионна. Их коровый генезис был доказан отсутствием мантийного гелия в сопутствующих газах [Polyak et al., 2000; Kikvadze et al., 2010; Лаврушин, 2012], однако открытым остается вопрос о возрасте материнских пород грязевых вулканов и глубине корневых структур. Геолого-геофизическими исследованиями показано, что корневые грязевулканические структуры некоторых вулканов наблюдаются вплоть до 25 км [Собисевич и др., 2014]. Другие исследователи для большинства вулканов предлагают в качестве источника вещества мезозойские и даже более древние толщи залегающие на глубинах более 5 км [Шнюков и др., 1986]. Оппоненты указывают на относительно небольшие температуры формирования грязевулканических вод в этом регионе, которые соответствуют интервалу глубин от 1 до ~4 км, т.е. диапазон залегания осадочных толщ олигоцен-раннемиоценового возраста (майкопская серия) [Kikvadze et al., 2010; Sokol et al., 2018, 2019; Айдаркожина, 2021].

Для решения вопросов генезиса подземных вод в последние годы активно применяются редкоземельные элементы (РЗЭ), которые благодаря своим физико-химическим особенностям являются тонкими индикаторами геохимических процессов, происходящих в системе вода-порода [Johannesson, 2005; Möller et al., 2008; Чудаев и др., 2016; Ершов и др., 2019]. Основная сложность при изучении грязевулканических вод связана с крайне низкими содержаниями в них РЗЭ (доли мкг/л) что приводит к значительным ошибкам при определении абсолютных значений индивидуальных фаз. Однако, благодаря появлению новых методов масс-спектрометрического анализа (ICP-MS) и разработанным методическим приемам, уменьшающим аналитические ошибки при анализе сверхмалых концентраций элемента, стало возможным определение содержаний РЗЭ в подобных объектах [Еловский, 2015].

За последние 20 лет получены уникальные данные по содержаниям РЗЭ в пелитовой фации и глинах грязевых вулканов Тамани [Федоров и др., 2011; Лаврушин, 2012; Маслов, 2020] и Керчи [Solkol et al., 2018]. Исследован генезис РЗЭ уникального месторождения Меловое (Мангышлак), приуроченного к майкопской серии [Батулин, 2008]. В тоже время, определения РЗЭ в водной фазе грязевых вулканов не многочисленны и разрозненны [Федоров и др., 2011; Лаврушин, 2012; Ершов, 2019].

В статье представлены новые данные о содержании и поведении РЗЭ в водной фазе вулканов Тамани и Керчи, и сделана попытка выявить генезис солевой компоненты грязевых вод используя группу

РЗЭ. Важной задачей было определение механизмов водной миграции и степени фракционирования РЗЭ.

Объекты и методы исследования. Было исследовано 26 грязевых вулканов региона: по 13 на Керчинском и Таманском полуостровах. На вулканах отбирались образцы глинистой пульпы, которая после отстаивания в течение суток отфильтровывалась через мембранный фильтр Advantec с размером пор 0,45 мкм. Проба консервировалась концентрированной HNO_3 . Авторами был разработан единый протокол отбора проб в полевых условиях с учетом особых требований к посуде, фильтрам, реактивам при консервации проб, а также аналитическим работам в лаборатории. Портативными рН-Eh-TDS-метрами фирмы Mettler Toledo, непосредственно в месте отбора проб, замерялись: температура, рН, Eh и общая минерализация воды. Определение HCO_3^- проводилось прямым титрованием.

Основные ионы определялись методом жидкостной хроматографии в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН и ГИН РАН. Для установления содержаний РЗЭ использовался метод ICP-MS. При обработке полученных аналитических данных применялся путь математического устранения оксидных и гидроксидных помех на аналитических массах РЗЭ при прямом ICP-MS определении их низких содержаний [Еловский, 2015]. Определение РЗЭ выполнено параллельно в двух лабораториях: «Центр коллективного пользования» ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток и Аналитическом центре ИПТМ РАН (г. Черноголовка, Москва). Ошибка определения концентраций элементов в воде была не более 15%.

Состав свободного газа исследовался на хроматографе Кристаллюк-4000 в лаборатории тепло-массопереноса ГИН РАН.

Геологическая характеристика района исследования. Тектоническое строение территории Керченско-Таманской области во многих аспектах все еще дискуссионно, несмотря на тот факт, что глубинное строение изучено достаточно детально с помощью скважин и геофизическими методами. Наибольшие вопросы вызывает геодинамическая природа тектонических структур области сочленения Кавказа и Крыма [Корсаков и др., 2021; Трихунков и др., 2019; Рогожин и др., 2020]. Наиболее спорные области с диаметрально противоположными точками зрения — это глубина расположения «корней» грязевых вулканов и возраст пород резервуара. Так, например, в работе [Шнюков и др., 1986] высказано предположение, что питание этих грязевулканических систем обеспечивают мезозойские и даже более древние толщи, залегающие на глубинах более 5 км. В то время как геофизические исследования демонстрируют разуплотнения земной коры связанные с грязевым вулканизмом на глубинах 10–25 км [Собисевич и др., 2014; Рогожин и др., 2020]. На основании изучения геологического материала извержений вулканов, оценок температур по данным геотермометров и изотопных отноше-

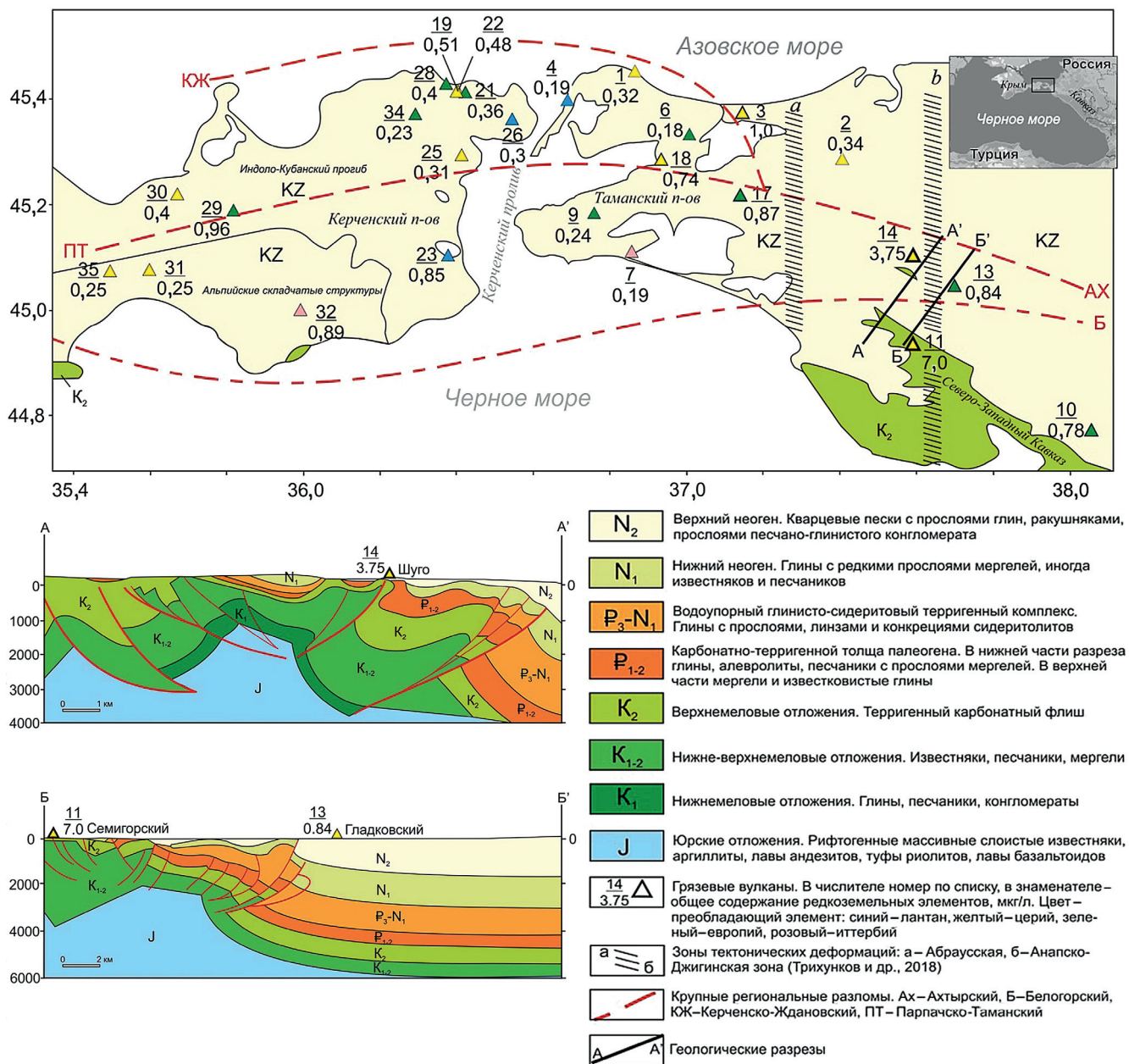


Рис. 1. Обзорная карта расположения исследованных грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Геологические разрезы по данным Государственной геологической карты М 1:200 000 [Корсаков и др., 2021] и В.И. Попкова [Попков и др., 2017] с упрощениями

ний стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), геохимии указывают на относительно небольшие глубины формирования грязевулканических вод (от 1 до ~4 км). Как раз в этом диапазоне залегают майкопские толщи [Лаврушин, 2012; Айдаркожина и др., 2021]. В данной статье мы приводим сведения о глубинном строении региона, применительно к грязевому вулканизму, заимствованные из пояснительной записки к государственной геологической карте [Корсаков и др., 2021], а также из работ [Попков и др., 2017; Рогожин и др., 2020; Гайдаленок и др., 2021].

Верхний структурный этаж Западно-Кубанского бассейна сложен отложениями кайнозойского возраста, большая часть мощности которых (до 4–6 км) приходится на глинистые осадки майкопской серии олигоцен-раннемиоценового возраста (рис. 1).

Общая мощность осадочной толщи кайнозоя составляет около 10 км, их подстилают карбонатные и терригенные отложения мела и юры. Эти отложения зафиксированы глубокими скважинами только в южной части Таманского полуострова и передовой части Северо-Западного Кавказа (разрезы на рис. 1). Как видно из геологических условий, большинство грязевых вулканов Керченско-Таманской области локализованы в отложениях кайнозоя. Лишь четыре вулкана на юго-востоке приурочены к зоне сочленения меловых отложений Северо-Западного Кавказа с кайнозоем Индо-Кубанского прогиба (Шуго, Семигорский, Гладковский, Шапсугский).

Семигорский грязевой вулкан, наиболее южный вулкан в пределах Северо-Западного Кавказа, является характерным представителем вулканов

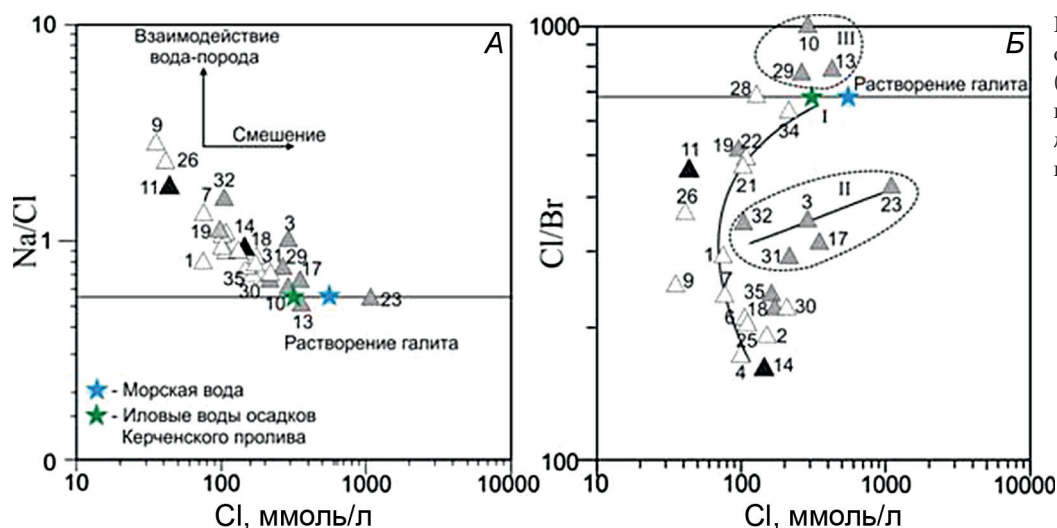


Рис. 3. Изменение молярных отношений Na/Cl (А) и Cl/Br (Б) в зависимости от концентрации хлор-иона в различных грязевулканических водах Керчи и Тамани

разделяются на два типа: Na-Cl и Na-HCO₃-Cl. Содержания SO₄²⁻ незначительно, лишь в 4-х пробах (1, 3, 23 и 32) концентрации компонентов находятся в интервале 510–2599 мг/л. Минерализация грязевулканических вод изменяется весьма значительно от 8 до 67 г/л, однако для большинства вулканов располагается в интервале значений 10–20 г/л (19 образцов). Преимущественно воды близ нейтральные или слабощелочные с pH (6,8–8,8), однако в присутствии CO₂ pH понижается до 6,2 (проба 29, таблица). На Таманском полуострове грязевулканические воды характеризуются восстановительными условиями, в то время как на Керченском фиксируются воды переходной обстановки (от 0 до +100 мВ).

Содержание SiO₂ в водах высокое, достигает 100 мг/л. Концентрации железа напротив, редко превышают 5 мг/л. Типы вод имеют различия в концентрациях микроэлементов: Na-HCO₃-Cl воды демонстрируют локальное обогащение Fe, Al, B, Co, Zr, Nb, Th, в то время как Na-Cl воды характеризуются повышенными концентрациями Li, Mn, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Cs, Ba, W и U.

Основной компонент сопутствующих газов в грязевых вулканах — метан, углекислый газ занимает второе место. Только в одном грязевом вулкане (проба 29) ведущим газом является CO₂ [Лаврушин и др., 2022].

Согласно предыдущим исследованиям геохимические характеристики флюидов грязевых вулканов отражают взаимодействие между диагенетическими процессами, такими как катионный обмен между подземной водой и глинистыми минералами, преимущественно смектитом, а также трансформацией смектита в иллит и созреванием органического вещества [Sokol et al., 2019; Лаврушин и др., 2021].

Отношения rNa/rCl в большинстве грязевулканических проб выше, чем rNa/rCl для морской воды (рис. 3, А), что согласуется с морским генезисом водовмещающих пород и/или участием в формировании водной фазы грязевых вулканов захороненных морских вод [Никитенко и др., 2021]. Более низкие значения rNa/rCl характерны для морских

значений, и даже немного ниже, выявлены в водах трех вулканов (пробы 23, 10 и 13) и указывают на дополнительный источник хлора, например галит.

На рис. 3, Б отчетливо выделяются три области изменения концентраций хлора и брома. Первая область (ветвь I) — связана с низкой минерализацией, и одним из ее составляющих являются Cl/Br значения морской воды [McCaffrey, 1987]. Грязевые воды не отражают бинарного смешивания с конечным элементом морской воды по отношению rNa/rCl , и являются результатом взаимодействия вода-порода и/или ионного обмена с породами морского генезиса. Низкие значения Cl/Br и пониженная минерализация, могут быть вызваны поступлением брома в результате десорбции из обменного комплекса глинистых минералов [Лаврушин, 2012].

Вторая область (II) — воды с высокой минерализацией (17–37,5 г/л), близкими к морскому содержанию хлор-иона, но высокими концентрациями брома. Конечным членом этой ветви являются грязевые вулканы, вода которых по минерализации ~64,5 г/л подобна рассолам (проба 23). Эти воды были опробованы на глубинах 117–600 м при разведке Чонгеленского месторождения нефти. Низкая активность грязевого вулкана и расположение в низине (лагуне), свидетельствуют о том, что на состав воды вулкана могут оказывать влияние и рассолы выпаривания. Грязевые вулканы второй области (II) часто имеют нефтяные пленки и содержат много органики.

Третья область (III) содержит грязевые вод вулканы Шапсугского (проба 10), Гладковского (проба 13) и Королевского (проба 29), на формирование химического состава воды которых влияют отложения эвапоритов. Это подтверждается минералогическими наблюдениями [Sokol et al., 2019]. Низкие концентрации HCO₃ свидетельствуют об отсутствии разбавления глубоких Na-Cl вод с грунтовыми водами.

Геохимия редкоземельных элементов. Содержание РЗЭ в грязевых вулканах Керченско-Таманской области изменяются значительно: от 0,18

до 7,02 мкг/л (таблица). В водах грязевых вулканов Тамани (13 проб) суммарное количество составляет 16,5 мкг/л редкоземельных элементов (Σ РЗЭ), в то время как грязевые вулканы Керченского полуострова содержат только 6,2 мкг/л Σ РЗЭ (13 проб). Такая разница в концентрациях возникает благодаря вкладу двух грязевых вулканов: Семигорского и Шуго (пробы 11 и 14) — располагающихся в зоне сочленения Северо-Западного Кавказа с Западно-Кубанским бассейном. Без учета этих вулканов Σ РЗЭ в Таманских грязевых вулканах составляет 5,7 мкг/л (11 проб), что очень близко к содержаниям Керченских вулканов.

Для большинства грязевулканических вод отчетливо выражена зависимость Σ РЗЭ от общей минерализации (рис. 4, А), в то время как большинство грязевых вулканов мира [Ершов, 2019] демонстрирует слабую корреляционную связь минерализации и Σ РЗЭ ($r = 0,42$). Выявлено два типа вод (рис. 4, А): к первому типу отнесены грязевые вулканы, в которых Σ РЗЭ является функцией минерализации и увеличивается по экспоненте. После достижения определенных значений Σ РЗЭ, дальнейшее увеличение минерализации воды не способствует поступлению в нее РЗЭ. Воды, взаимодействующие с галогенами (пробы 10, 13 и 29) и остаточными рассолами (пробы 23, 17 и 3) имеют самые высокие содержания РЗЭ; второй тип — воды с высокими концентрациями РЗЭ, однако при этом Σ РЗЭ не связана с минерализацией (пробы 11 и 14). Мы предполагаем, что за исключением грязевых вулканов зоны сочленения северо-западного Кавказа, остальные грязевые вулканы имеют схожий генезис солевой компоненты.

Линейной корреляции между Σ РЗЭ и рН в региональном плане не выявлено (рис. 4, Б), однако для некоторых вулканов со значительной долей HCO_3^- (>25% от общего анионного состава) такая зави-

симость существует (рис. 5, А). Наиболее явно она проявлена в грязевулканических водах Керченского полуострова (рис. 5, Б). В условиях грязевулканических систем корреляция HCO_3^- и рН проявлена слабо ($r = 0,1$), в то время как содержание свободной углекислоты заметно влияет на рН ($r = -0,7$). Концентрации CO_2 уменьшаются с увеличением рН (рис. 5, В), так как увеличение CO_2 обеспечивает необходимую кислоту для нейтрализации основания, образующегося при растворении осадочных пород. Это создает щелочность (HCO_3^-) и приводит к уменьшению парциального давления CO_2 (за счет превращения растворенного CO_2 в HCO_3^-) (рис. 5, Б). Этот механизм обеспечивает поступление кальция в результате растворения первичных минералов, что приводит к пересыщению воды относительно карбонатных фаз и последующему осаждению кальцита. На рис. 5 крестиками помечены воды, которые находятся в равновесии с кальцитом или перенасыщены по отношению к нему и данные воды имеют статистически значимую корреляцию с редкоземельными элементами ($r = 0,5-0,95$) (рис. 5, Г). Вероятно, РЗЭ могут удаляться из раствора при осаждении карбонатов ($R_{\text{РЗЭ}-\text{Ca}} = 0,4$).

В целом, за исключением двух грязевых вулканов (пробы 11 и 14), наблюдается неплохая зависимость между Σ РЗЭ и количеством хлор-иона в растворе (рис. 5, Е, Д). При водной миграции в водах первой группы значительная доля РЗЭ переносится в виде комплексов $[\text{РЗЭCl}]^{+2}$. В вулканах второй группы наблюдается резкое увеличение общей суммы РЗЭ, обусловленное растворением алюмосиликатных и карбонатных фаз в присутствии гидрокарбоната. Графики на рис. 5, Е демонстрируют различные механизмы накопления РЗЭ в водах двух типов. В водах с низким содержанием HCO_3^- источником РЗЭ являются соляные толщи субстрата. Значительная

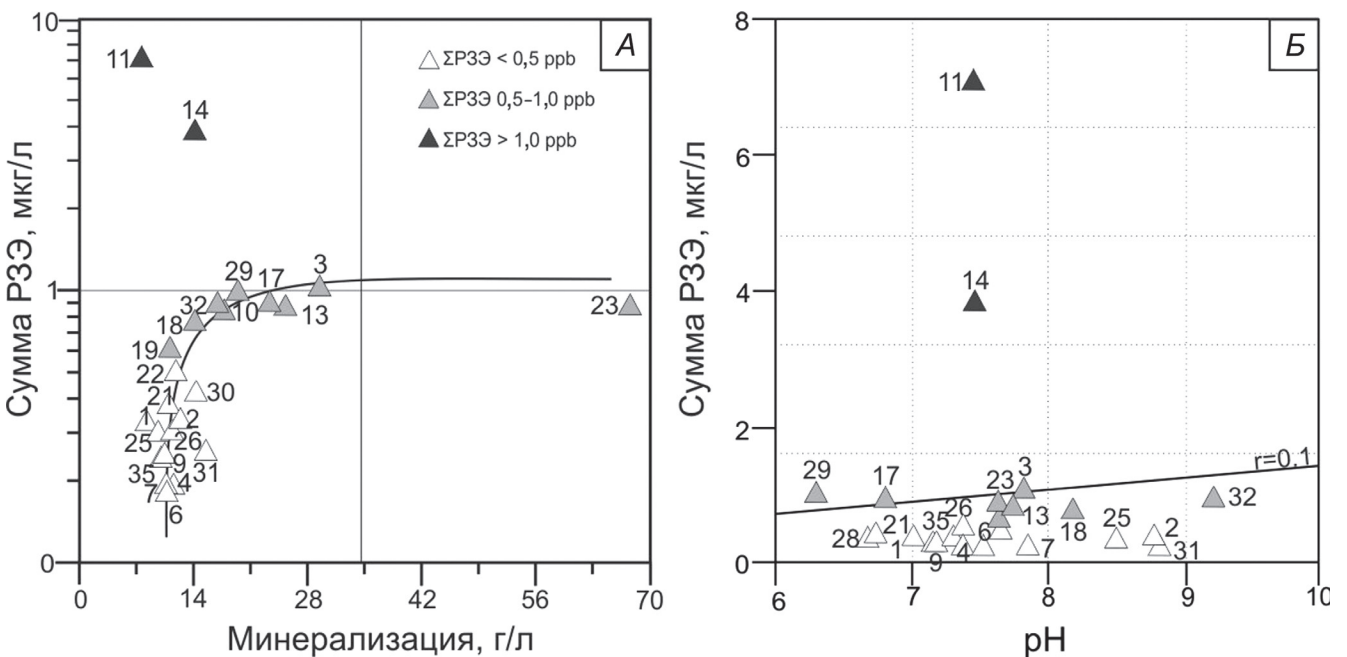


Рис. 4. Зависимость концентраций РЗЭ от общей минерализации и рН грязевулканических вод Керченско-Таманской области

Физико-химические параметры и содержания РЗЭ в изученных грязевулканических водах

Номер пробы		1	3	10	13	17	18	4	2	6	7	9	11	14	
Параметр	Ед. изм.	Таманский полуостров													
T	°С	20	33	23	20	17	17	21,4	29	17	20	27	17	24	
Ph	Ед.	7	7,8	7,7	7,7	6,8	8,18	7,4	8,9	7,5	7,8	7,2	7,5	7,5	
Eh	Мв	-280	-188	92	-120	-166	-130	-160	-219	-156	-206	-159	-38	-191	
Минерализация	мг/л	8,5	28,4	17,6	18	23,3	14,1	9,7	15,8	11	12,8	10,7	7,6	16	
Тип воды		Na-Cl							Na-HCO ₃ -Cl						
Осн. газ		CH ₄													
La	мкг/л	0,0274	0,191	0,111	0,125	0,235	0,103	0,0882	0,0331	0,019	0,016	0,023	1,271	0,643	
Ce		0,0647	0,252	0,025	0,016	0,079	0,192	0,0166	0,0779	0,016	0,013	0,039	2,691	1,241	
Pr		0,0093	0,0434	0,005	0,007	0,014	0,024	0,0033	0,0114	0,004	0,004	0,005	0,309	0,149	
Nd		0,0448	0,187	0,027	0,039	0,048	0,119	0,0175	0,0479	0,022	0,014	0,018	1,251	0,615	
Sm		0,0208	0,0579	0,055	0,072	0,046	0,042	0,013	0,0267	0,019	0,017	0,023	0,316	0,196	
Eu		0,0099	0,0386	0,364	0,362	0,24	0,07	0,0044	0,0191	0,042	0,017	0,045	0,374	0,387	
Gd		0,0287	0,0791	0,105	0,12	0,085	0,044	0,013	0,028	0,023	0,022	0,027	0,337	0,24	
Tb		0,0057	0,0078	0,004	0,005	0,006	0,006	0,0024	0,0037	0,002	0,003	0,003	0,037	0,019	
Dy		0,0296	0,0601	0,024	0,021	0,025	0,037	0,011	0,0207	0,009	0,022	0,015	0,186	0,104	
Ho		0,007	0,0166	0,005	0,005	0,007	0,01	0,0028	0,0049	0,002	0,005	0,004	0,035	0,019	
Er		0,0283	0,0515	0,016	0,018	0,023	0,03	0,0097	0,0212	0,009	0,017	0,012	0,098	0,06	
Tm		0,0063	0,0133	0,005	0,006	0,006	0,006	0,0025	0,0051	0,002	0,005	0,004	0,013	0,011	
Yb		0,0303	0,0721	0,028	0,034	0,043	0,051	0,011	0,0269	0,013	0,033	0,015	0,093	0,054	
Lu		0,0052	0,021	0,006	0,009	0,01	0,01	0,0027	0,00705	0,003	0,005	0,005	0,014	0,015	
Σ PEE		0,318	1,091	0,78	0,84	0,87	0,74	0,198	0,334	0,18	0,19	0,24	7,02	3,75	
Σ LPPEE		0,206	0,848	0,69	0,74	0,75	0,59	0,15	0,244	0,14	0,1	0,18	6,54	3,46	
Σ TPPEE		0,112	0,243	0,09	0,1	0,12	0,15	0,042	0,09	0,04	0,09	0,06	0,48	0,28	
Ce/Ce*	0,87	0,6	0,2	0,1	0,2	0,8	0,1	0,86	0,4	0,3	0,8	0,9	0,9		
Eu/Eu*	1,8	2,5	20	17	16	7	1,5	3,1	9	3,9	8	5	8		
Ho/Ho*	1	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1	1,1	1,2	1,3	1,2	1,1		
Th	мкг/л	0,006	0,05	0,01	0,01	0,024	0,052	0,006	0,015	0,008	0,007	0,008	0,44	0,17	

разница ΣРЗЭ в хлоридно-гидрокарбонатных водах вулканов зоны сочленения с Кавказом видимо отражает различие в минерально-геохимическом составе вмещающих толщ. Таким образом, источники поступления РЗЭ и геохимический тип водной фазы тесно связаны.

Некоторые микроэлементы демонстрируют положительную корреляцию с РЗЭ, что указывает на их общий источник: значимые корреляционные связи ΣРЗЭ получены для Al ($r=0,93$), Zn ($r=0,6$) и Sr ($r=0,5$) (рис. 6, А, Б). Для некоторых индивидуальных редкоземельных элементов эти связи более значимы, чем для других. Так коэффициент корреляции Sr с Eu составляет 0,67, в то время как для Sr с Ce — всего 0,01. Цинк хорошо коррелирует с иттербием ($r=0,69$), лантаном ($r=0,57$), европием ($r=0,5$) и церием ($r=0,47$). Данные корреляции указывают на поступление РЗЭ в водную фазу при растворении карбонатов и сульфатов стронция и цинка. Минералогическими исследованиями твердой фракции

вулканов Булганакской группы Керчи [Sokol et al., 2018] было подтверждено наличие сульфатов SrSO₄ и карбонатов цинка Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ (гидроцинзит).

Редкоземельные элементы в исследованных водах хорошо коррелируют с торием ($r=0,9$), который часто ассоциируется в минералах с РЗЭ. Одним из минералов, содержащих церий и торий, является церианит ((Ce,Th)O₂), который формируется при окислении Ce³⁺ до Ce⁴⁺. Возможно, поступление церия в воду происходит в результате растворения церианита. Мы сравнили величину цериевой аномалии (Ce/Ce*) и содержание CO₂ и установили, что в грязевых вулканах Керчи значения Ce/Ce* достаточно хорошо коррелируются со значениями CO₂своб с $r=0,7-0,9$ (рис. 7, А). С увеличением свободной углекислоты увеличивается и степень «окисленности» церия (Ce/Ce* << 1). Несмотря на восстановительные условия системы, положительной аномалии Ce в водах грязевых вулканов не наблюдается. Некоторые вулканы Таманского полуострова (см.

Номер пробы		23	29	30	31	34	35	19	21	22	25	26	28	32	
Параметр	Ед. изм.	Керченский полуостров													
		Na-Cl							Na-HCO ₃ -Cl						
Преобладающий газ		CH ₄	CO ₂	CH ₄											
T	°C	23	23	23	22	20	21	28	23	24	23	23	25	24	
pH	Ед.	7,63	6,29	7,65	8,82	8	7,15	7,64	6,73	7,39	8,5	7,3	6,68	8,38	
Eh	Мв	-331	15	59	37	-95	-125	-119	-152	-152	-185	85	-23		
Минерализация	г/л	67,5	17,2	14,4	15,5	13,4	10,3	11,1	10,9	11,8	10,1	11,2	11,2	17,1	
La	мкг/л	0,179	0,137	0,0496	0,0259	0,0286	0,0213	0,0821	0,0589	0,0795	0,0432	0,0734	0,055	0,0632	
Ce		0,0372	0,0706	0,109	0,0394	0,0269	0,0356	0,165	0,0542	0,136	0,0808	0,0462	0,0301	0,135	
Pr		0,018	0,0123	0,0153	0,0056	0,0049	0,0051	0,0236	0,0084	0,0177	0,0115	0,0069	0,0046	0,0177	
Nd		0,089	0,0598	0,0618	0,0368	0,02	0,0345	0,0866	0,0348	0,0723	0,0464	0,0254	0,0226	0,0908	
Sm		0,1	0,0597	0,024	0,022	0,019	0,021	0,0344	0,0301	0,0259	0,0204	0,0225	0,0234	0,0449	
Eu		0,045	0,4	0,0349	0,0093	0,0503	0,0273	0,0775	0,0795	0,0355	0,0156	0,0463	0,0885	0,0205	
Gd		0,13	0,117	0,0392	0,018	0,026	0,026	0,0459	0,0347	0,0339	0,021	0,0276	0,0387	0,0672	
Tb		0,014	0,0045	0,0039	0,0034	0,0028	0,003	0,0058	0,004	0,005	0,0036	0,0031	0,0026	0,0108	
Dy		0,07	0,0285	0,019	0,018	0,011	0,018	0,0216	0,015	0,0241	0,0174	0,012	0,011	0,0798	
Ho		0,02	0,0063	0,0049	0,004	0,0028	0,0042	0,0047	0,0063	0,0048	0,0044	0,0039	0,0029	0,0278	
Er		0,055	0,017	0,015	0,015	0,013	0,011	0,015	0,013	0,01	0,014	0,011	0,0052	0,0958	
Tm		0,016	0,0052	0,0038	0,0032	0,0032	0,0037	0,0034	0,0039	0,0028	0,0034	0,0029	0,0022	0,0201	
Yb		0,075	0,039	0,021	0,016	0,016	0,019	0,0252	0,02	0,016	0,0216	0,018	0,016	0,178	
Lu		0,0043	0,005	0,005	0,0323	0,0043	0,0181	0,0041	0,0037	0,021	0,0037	0,0033	0,0052	0,0125	
Σ PEE		0,853	0,962	0,406	0,249	0,229	0,248	0,595	0,366	0,484	0,307	0,303	0,308	0,864	
Σ ЛРЕЕ		0,598	0,857	0,334	0,157	0,176	0,171	0,516	0,3	0,4	0,239	0,248	0,263	0,439	
Σ ТРЕЕ		0,254	0,105	0,073	0,092	0,053	0,077	0,08	0,066	0,084	0,068	0,054	0,045	0,425	
Ce/Ce*	0,1	0,3	0,8	0,7	0,5	0,7	0,8	0,5	0,8	0,8	0,4	0,3	0,8		
Eu/Eu*	2	20	5	2	10	5	9	11	5	3	8	13	2		
Ho/Ho*	1,1	1,3	1,3	1,2	1,1	1,2	1	1,9	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3		
Th	мкг/л	0,041	0,017	0,017	0,01	0,007	0,01	0,028	0,0145	0,038	0,01	0,01	0,007	0,134	

таблицу, пробы 1, 11 и 14) демонстрируют более слабые аномалии церия ($Ce/Ce^* = 0,9$), чем другие, характеризуя восстановительные обстановки их формирования. Ярко выраженную отрицательную аномалию церия имеют воды грязевых вулканов, приуроченные к породам Майкопской серии.

По нашему мнению, причины возникновения цериевой аномалии в водной фазе вулканов Тамани и Керченского полуострова различны. В вулканах Тамани не установлена зависимость между CO_2 -своб. и Ce/Ce^* ($r = 0,06$), что указывает на более сложные процессы взаимодействия в геохимической системе, которые включают биохимическое фракционирование вследствие анаэробной дегградации и метаногенеза [Etiope et al., 2009]. Интересно, что в породах майкопской серии, глинах и минералах (пирит) наблюдается подобный цериевый минимум [Sokol et al., 2018; Батурич, 2008].

Независимо от геолого-тектонического строения регионов, глубины залегания материнских пород и литологии вмещающих толщ во всех исследованных водах выявлены европиевый ($Eu/Eu^* = 1,5-$

20) и гольмиевый максимумы ($Ho/Ho^* = 1,0-1,3$). Гольмиевая аномалия является типичной для пород и минералов всех изученных грязевых вулканов и наследуется водами (рис. 8).

Европиевая аномалия не характерна ни для пород Майкопа ($Eu/Eu^* = 0,9-1,4$), ни для грязи, выбрасываемой меловыми вулканами ($Eu/Eu^* = 0,3-1,2$), ни для современных морских вод. Наиболее близкие к породам европиевые аномалии в водах грязевых вулканов Кучугурский (проба 1, $Eu/Eu^* = 1,8$) и Чушка (проба 4, $Eu/Eu^* = 1,5$). Положительные аномалии Eu характерны для глубинных высокотемпературных флюидов [Дубинин, 2006]. Глубинные температуры формирования грязевулканических вод служат подтверждением влияния этих процессов на формирование Eu-аномалии [Лаврушин и др., 2021]. Также известно, что положительные аномалии Eu в подземных водах обычно отражают интенсивное выветривание вмещающих пород и образуются в результате растворения плагиоклаза [Johannesson, 2005]. На растворение плагиоклаза указывают рассмотренные ранее корреляции РЗЭ с Ca и Sr, а так-

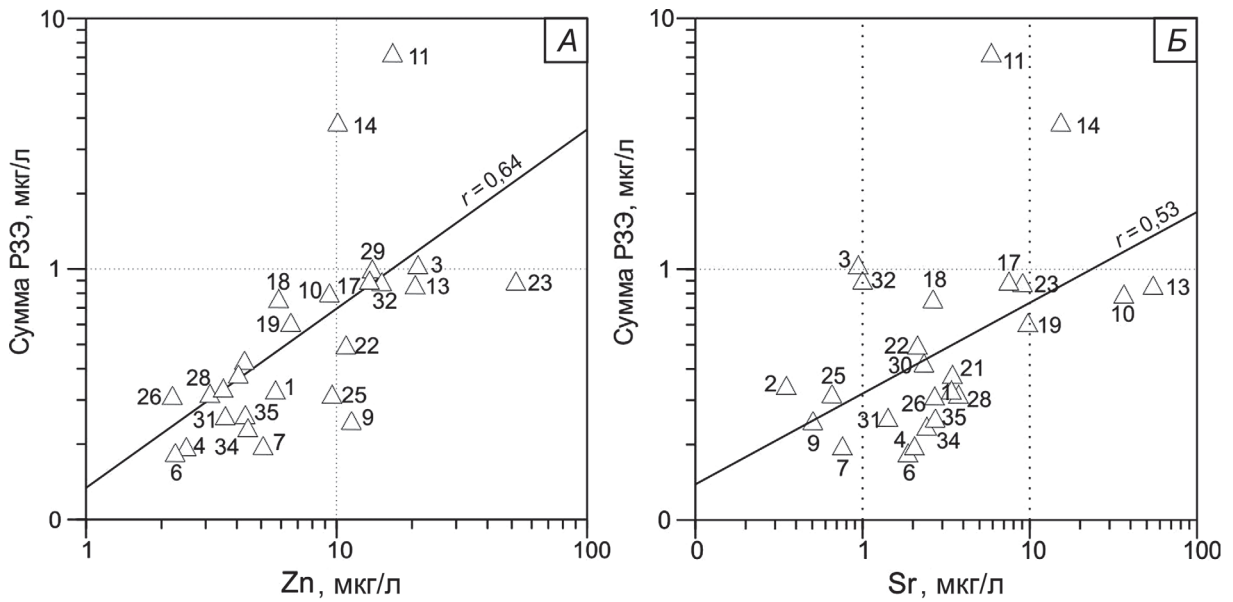


Рис. 6. Зависимость концентраций РЗЭ от содержаний цинка (А) и стронция (Б) в воде

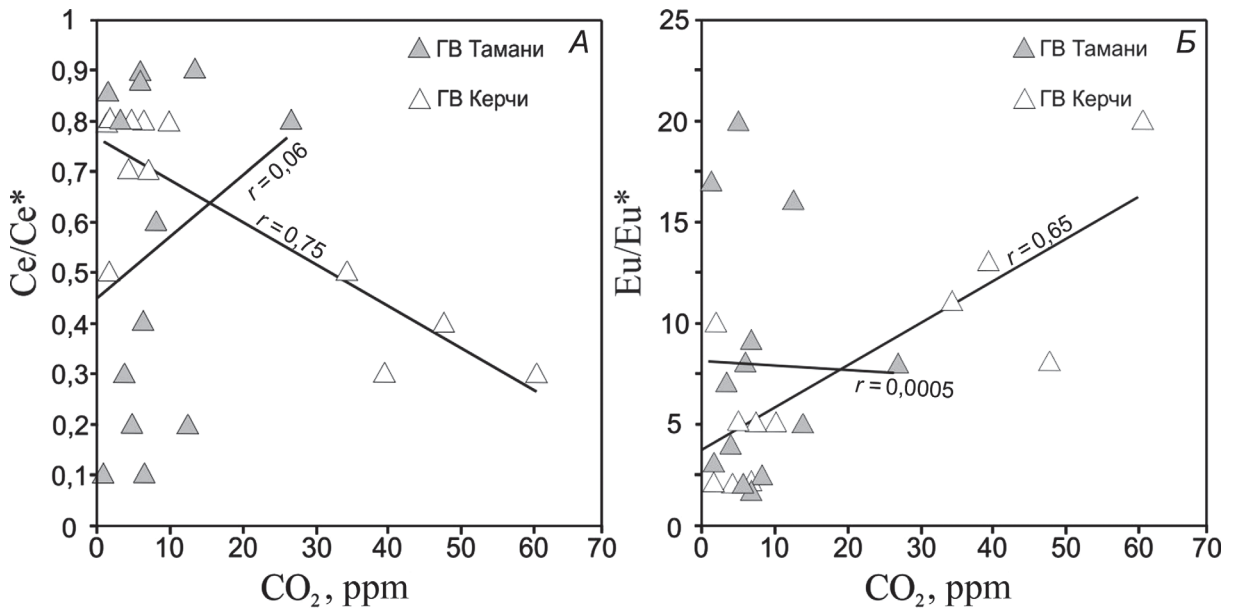


Рис. 7. Корреляции аномалий церия (А) и европия (Б) с содержаниями свободного углекислого газа в грязевых вулканах Керчи и Тамани

же корреляция между Eu/Eu^* и CO_2 . Для вулканов Керченского полуострова коэффициент корреляции Eu/Eu^* с CO_2 составляет 0,65, а для Тамани связь отсутствует (рис. 7, Б). Очевидно, что подобные различия обусловлены вариациями состава субстратов грязевого вулканизма и сопутствующих газов.

Еще одним индикатором фракционирования РЗЭ является отношение Y/No . Вследствии одинакового заряда и почти идентичного ионного радиуса иттрий считается геохимическим двойником гольмия, но при этом из-за разной способности к комплексообразованию гольмий извлекается из воды в два раза быстрее, чем иттрий [Kranendonk et al., 2003]. Из всех соотношений элементов соотношение Y/No является наименее изменчивым в природе,

и в более, чем 95% пород является хондритным ($Y/No = 28 \pm 3,5$) [Barth et al., 2000]. В морской воде отношение массы Y/No составляет ~60, а для известняков варьируется от 40 до 47. Соотношение Y/No для отложений верхнего и нижнего майкопа, рассчитанное по данным Э. Сокол [Sokol et al., 2019], составляет 25–31. Майкопские глины с восточного побережья Каспийского моря (п-ов Мангышлак) имеют значения еще ниже — $Y/No \sim 14$ [Батулин, 2008]. Значительная часть вод исследованных грязевых вулканов Керчи и Тамани (11 проб) имеют Y/No соотношения близкие к майкопским и не испытывают значительного фракционирования при подъеме к поверхности. Грязевые вулканы, расположенные в зоне сочленения Северо-Западного Кавказа

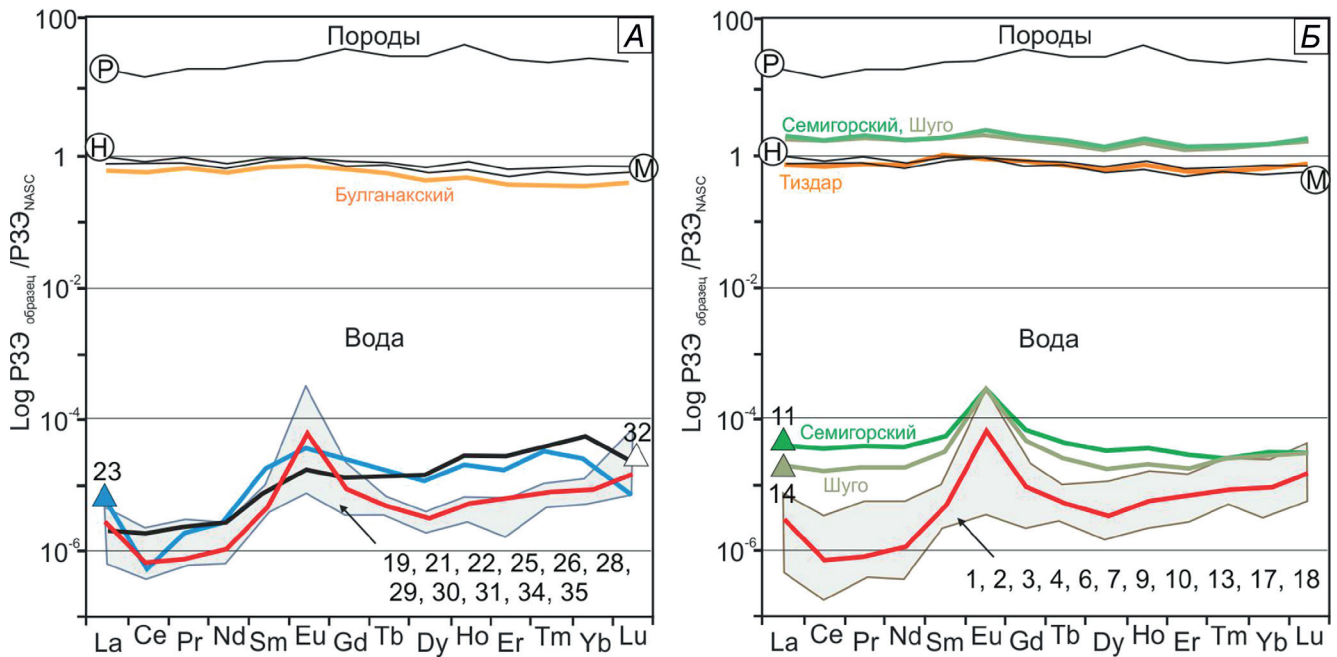


Рис. 8. Нормализованные к Северо-Американскому сланцу (NASC) концентрации РЗЭ в водах и породах Керченского (А) и Таманского (Б) полуостровов. Серым цветом показана зона распределения РЗЭ характерная для большинства исследованных грязевых вулканов на каждом полуострове. Красная линия — профиль распределения РЗЭ в море (побережье Керчинского пролива, коса Чушка). Профили РЗЭ для пород и минералов: Р — рудный материал майкопских брекчий Каспия [Батурин, 2008], Н — средний майкоп, М — верхний майкоп, Булганакский — сопочный ил Булганакского вулкана [Sokol, 2018], Семигорский, Шууго, Тиздар — сопочный ил [Федоров и др., 2011]

с кайнозойем Индоло-Кубанского прогиба (пробы 11 и 14) показывают соотношения, характерные для известняков, с небольшим влиянием терригенных отложений для пробы 11. Это хорошо согласуется с геологическим строением меловых и юрских отложений северо-западного Кавказа. Группа грязевулканических вод (пробы 10, 13, 17 и 29) показывает самые высокие Y/No соотношения, ранее отмеченные только для поздне архейских строматолитов [Kamberr and Webb, 2001]. Выше было показано, что эти же грязевые вулканы генетически связаны с эвалоритами. Грязевые вулканы, расположенные на побережье Азовского моря, имеют Y/No отношения близкие к морским водам (проба 1 Y/No = 45; проба 28 Y/No = 59). Самые низкие Y/No отношения в пробах 23 (Y/No = 4) и 4 (Y/No = 7) указывают на связь с горизонтами, обогащенными органическим веществом [Батурин, 2008].

Полученные Y/No отношения хорошо согласуются с выделенными на основании Cl/Vr отношений генетическими группами (рис. 3).

Для оценки степени фракционирования РЗЭ в водах используется нормализация к содержанию РЗЭ в породах типичных континентальных отложений. Нормированные к Северо-Американскому сланцу (NASC) профили РЗЭ показали, что большая часть грязевулканических вод (22 пробы) имеют идентичное распределение РЗЭ с заметным поднятием профиля от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 8, А, Б), что обусловлено увеличением комплексообразования РЗЭ по мере увеличения их массового числа

с карбонат-ионами [Byrne & Kim, 1990]. Тяжелые РЗЭ почти полностью связаны стабильными карбонатными комплексами, а легкие РЗЭ находятся в растворе в ионной форме, что делает их более восприимчивыми к удалению из раствора при адсорбции [Byrne et al., 1990; Sholkovitz et al., 1994].

Сходные профили распределения РЗЭ значительного количества грязевых вулканов, указывают на их однотипные условия формирования и эволюцию. Интересно, что распределение РЗЭ в современных морских водах Керчинского полуострова имеет точно такой же профиль и отражает средние значения уровней РЗЭ для вулканов Тамани и Керчи (рис. 8, А, Б). Опубликованные данные [Möller, 2008] показывают, что профиль распределения РЗЭ в подземных водах преимущественно маркирует обстановку в областях питания водоносного горизонта, и в меньшей степени отражает характеристики водовмещающих пород. Данное утверждение основано на том, что насыщение воды РЗЭ происходит достаточно быстро и в последствие не претерпевает значимых изменений. Если это так, то морская вода, формировавшая отложения майкопа по уровню концентраций РЗЭ была схожа с современной.

Профили распределения РЗЭ в сопочном иле грязевых вулканов Тамани и Керчи и майкопских отложений идентичны, что подтверждает их родство (рис. 8, А, Б). В то время как тренды РЗЭ вулканов Тобечик (проба 23), Барух-Оба (проба 32), Семигорский (проба 11) и Шууго (проба 14) резко контрастируют с остальными профилями.

Спектры РЗЭ в водах грязевых вулканов Керченского полуострова Тобечик (проба 23) и Барух-Оба (проба 32) демонстрируют тенденцию к накоплению тяжелых и средних РЗЭ (рис. 8, А), их отличительной особенностью является близкое соседство с нефтяными месторождениями полуострова и высокие значения минерализации. Морфологически эти грязевые вулканы не имеют ярко выраженных конусов и находятся в краевых частях лагун. Наиболее вероятно, что низкая грязевулканическая активность вулканов вызывает накопление средних и тяжелых РЗЭ в водной фазе, в то время как легкие РЗЭ изымаются из раствора коллоидами. Это подтверждается слабо выраженной европиевой аномалией ($Eu/Eu^* = 2$).

Из грязевых вулканов Тамани подобное и наиболее близкое распределение РЗЭ имеет вулкан Сопка (проба 3). При опробовании грязевой вулкан Сопка был малоактивен и содержал мало воды в бессточном грифоне. Вероятно, процессы испарительного концентрирования и аутигенного минералообразования играют важную роль в распределении РЗЭ в водах небольших и малоактивных вулканов. В работе А.В. Некипеловой с коллегами [Некипелова и др., 2021], изучавшей фракционирование РЗЭ на месторождениях керченских оолитовых железных руд показано, что накопление средних и тяжелых РЗЭ является особенностью аутигенных морских фосфатов. При этом преобладают фазы рабдофанового типа ($Ce(PO_4)_n \cdot n H_2O$), обогащенные La, Pr, Nd, Ca, обедненные Ce и лишенные Th. Единые процессы, обуславливающие формирования состава этих трех вулканов уже были отмечены нами при рассмотрении вопросов генезиса через отношения Cl/Br (рис. 3). Полученные данные по распределению РЗЭ являются доказательством, что химический состав сопочной воды этих вулканов, подвержен процессам приповерхностного испарительного концентрирования. В то время как генезис воды вулканов Южно-Нефтяной (проба 17) и Арма-Эли (проба 31) более глубинный и связан с процессами типичными для основной группы вулканов. Отметим, что профиль распределения РЗЭ в минеральной воде (5 г/л) изливающейся из старой нефтяной скважины на месторождении Барух-Оба (проба 32), отличается от грязевых вулканов. Нормированные значения показывают, что по сравнению с водами грязевых вулканов, они обогащены легкими РЗЭ.

Нормированные профили вод грязевых вулканов Семигорский и Шуго, локализованных в зоне сочленения Северо-Западного Кавказа с Западно-Кубанским бассейном, практически идентичны и кардинально отличаются от профилей других вулканов региона. Профили пологие, без явного облегчения легкими РЗЭ и тенденции к накоплению тяжелых РЗЭ. Отрицательная цериевая аномалия очень незначительная, при сохранении положительных европиевой и гольмиевой аномалий. Распределение РЗЭ в водной фазе сходно с их распределением

в породах, слагающих эти грязевые вулканы. Однако, абсолютные концентрации РЗЭ воды на несколько порядков ниже (рис. 8, Б). Однотипность трендов указывает на минимальное фракционирование редкоземельных элементов при подъеме флюида к поверхности.

Заключение. Проведенные исследования позволили оценить содержания РЗЭ и их фракционирование в водах грязевых вулканов Таманского и Керченского полуостровов. Кроме того, использование РЗЭ в качестве маркеров геохимических процессов позволило выявить механизмы взаимодействия вода–порода–газ в исследованных вулканах, установить источники вещества и, определить грязевые вулканы, наиболее подверженные влиянию углеводородов.

Самые высокие концентрации РЗЭ наблюдаются в грязевых вулканах, расположенных в пределах древнейших меловых отложений в области влияния литрических разломов зоны сочленения Северо-Западного Кавказа с Западно-Кубанским бассейном (вулканы Семигорский и Шуго). По мере удаления от мезозойского источника Σ РЗЭ резко снижается. Выявленные различия в поведении РЗЭ указывают на значительную латеральную неоднородность состава грязевулканических коллекторов и определяются положением мест отбора проб относительно основных линеаментов.

На основе отношения Cl/Br и Y/No выделено три типа грязевулканических вод различных по генезису. Большую группу составляют грязевые вулканы, в которых формирование химического состава воды связано с водовмещающими породами морского генезиса и/или участием седиментационных захороненных морских вод. Три грязевых вулкана (пробы 10, 13, 29) также демонстрируют взаимодействие с галогенными отложениями (галит), а вода одного грязевого вулкана (проба 23) имеет отношение Cl/Br и минерализацию характерные для слабых рассолов. Сопоставление с Y/No в породах показало, что основная часть грязевых вулканов имеет значения характерные для пород майкопской серии. Воды грязевых вулканов Семигорского и Шуго, по геологическим данным относящиеся к меловым и юрским породам, имеют более высокие значения Y/No подтверждающие их генетическое отличие от пород майкопа. Грязевые вулканы под номерами 10, 13, 29 и 3, 23, 32, по-видимому, имеют типичный для большинства вулканов генезис с корнями в породах майкопа, однако Y/No отношения в них изменены под влиянием наложенных процессов (нефтяные воды, испарительное концентрирование и т.д.).

Выявлено значительное влияние свободного CO_2 на суммарное содержание РЗЭ в водах, а также на величину аномалий церия и европия в грязевых вулканах Керченского полуострова. Однако, для вулканов Тамани подобной закономерности не обнаружено.

Финансирование. Работа выполнена в рамках и за счет Российско-Китайского проекта Российского научного фонда (грант № 23-47-00035)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев А.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Nafta-Press, 2015. 322 с.
2. Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю., Кузнецов А.Б. Изотопный состав стронция в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 499, № 1. С. 19–25.
3. Батурун Г.Н. Металлоносность майкопских костных брежий и костного детрита со дна океана // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 421, № 1. С. 853–858.
4. Гайдаленок О.В., Соколов С.А., Гордеев Н.А. Структура Керченско-Таманской складчатой зоны Азово-Кубанского прогиба // Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2021. № 2 (50). С. 64–83.
5. Горбатиков А.В., Собисевич А.Л., Овсученко А.Н. Развитие модели глубинного строения Ахтырской флексурно-разрывной зоны и грязевого вулкана Шуго // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421, № 5. С. 670–674.
6. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.
7. Еловский Е.В. Математическое устранение спектральных помех при прямом определении редкоземельных элементов в природных водах методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Масс спектрометрия. 2015. Т. 12, № 2. С. 107–116.
8. Еришов В.В., Еловский Е.В., Пузич И.Н. Закономерности распределения редкоземельных элементов в грязевулканических водах // Доклады Академии наук. 2019. Т. 488, № 1. С. 71–73.
9. Корсаков С.Г., Белуженко Е.В., Черных В.И. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. 2-е изд. Серия Кавказская. Объяснительная записка [Электронный ресурс] Минприроды России, Роснедра, ГНЦ ФГУП «Южморгеология», ФГУП «Кавказгеолсъемка». Электрон. текстовые дан. М.: ВСЕГЕИ, 2021.
10. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Отв. ред. Б.Г. Поляк // Тр. ГИН РАН. Вып. 599. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
11. Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В. и др. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2. Генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 1. С. 3–27.
12. Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких и рассеянных элементов в сопочном иле грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа // Геохимия. 2020. Т. 65, № 9. С. 886–910.
13. Некипелова А.В., Сокол Э.В., Кох С.Н., Хворов П.В. Редкоземельные фосфаты в керченских икряных рудах // Геология и геофизика. 2021. Т. 62, № 10. С. 1447–1471.
14. Никитенко О.А., Еришов В.В. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод // Геохимия. 2021. Т. 66, № 10. С. 887–903.
15. Попков В.И., Попков И.В. Структурно-тектонические предпосылки нефтегазо-носности и возможные

и Национального фонда естественных наук Китая (Natural Science Foundation of China № NSFC 42261134534).

- типы ловушек нефти и газа в складчато-орогенных зонах на примере Северо-Западного Кавказа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2017. Т. 12, № 2. С. 8.
16. Рогожин Е.А., Горбатиков А.В., Степанова М.Ю. и др. Глубинное строение северо-западного окончания Кавказа по новым геолого-геофизическим данным // Физика Земли. 2020. № 6. С. 48–65.
17. Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Тверитинова Т.Ю. О грязевом вулканизме в позднеальпийском складчатом сооружении Северо-Западного Кавказа (на примере изучения глубинного строения грязевого вулкана Шуго) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 2 (36). С. 80–93.
18. Трихунков Я.И., Бачманов Д.М., Гайдаленок О.В. и др. Новейшее горообразование в зоне сочленения структур Северо-Западного Кавказа и Керченско-Таманской области // Геотектоника. 2019. № 4. С. 78–96.
19. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ICP-MS) // Литосфера. 2011. № 5. С. 117–123.
20. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В. и др. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35, № 6. С. 102–119.
21. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. 148 с.
22. Шнюков Е.Ф., Юшин А.А., Парышев А.А. и др. Свообразии Семигорского грязевого вулкана (северо-западный Кавказ) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2015. № 3 (41). С. 38–55.
23. Barth M.G., McDonough W.F., Rudnick R.L. Tracking the budget of Nd and Ta in the continental crust // Chemical Geology. 2000. Vol. 165. P. 197–213.
24. Byrne R.H., Kim K.H. Rare-earth element scavenging in seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. № 54. P. 2645–2656.
25. Etiop G., Feyzullayev A., Baciu C.L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin // Mar. Petroleum Geology. 2009. Vol. 26. P. 333–344.
26. Johannesson K.H. Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Springer, Dordrecht. 2005. 295 p.
27. Kamber B.S., Webb G.E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. Vol. 65. P. 2509–2525.
28. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Pokrovskii B.G., Polyak B.G. Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // Geofluids. 2010. Vol. 10. P. 486–496.
29. McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite // J. Sedim. Petrol. 1987. Vol. 57(5). P. 928–937.
30. Möller P., Rosenthal E., Dulski P., Geyer S. Characterization of recharge areas by rare earth elements and stable isotopes of H₂O // The Water of the Jordan Valley Scarcity and Deterioration of Groundwater and its Impact on the Regional

Development / Eds. P. Möller, E. Rosenthal. Springer. 2008. P. 123–148.

31. Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., et al. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Northern Caucasus // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64, № 11. P. 1925–1944.

32. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry — the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58. P. 1567–1579.

33. Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., et al. Mineralogy and Geochemistry of Mud Volcanic Ejecta: A New Look at

Old Issues (A Case Study from the Bulganak Field, Northern Black Sea) // *Minerals*. 2018. Vol. 8. P. 344.

34. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., et al. Boron in an Onshore Mud Volcanic Environment: Case Study from the Kerch Peninsula, the Caucasus Continental Collision Zone // *Chemical Geology*. 2019. Vol. 525. P. 58–81.

35. Van Kranendonk M.J., Webb G.E., Kamber B.S. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean // *Geobiology*. 2003. Vol. 1. P. 91–108.

Статья поступила в редакцию 02.05.2023,
одобрена после рецензирования 12.06.2023,
принята к публикации 22.09.2023