

УДК 550.4

$\delta^{11}\text{B}$ В ВОДАХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ (КРЫМСКО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН): ГЕНЕЗИС И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БОРНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

© 2025 г. В. Ю. Лаврушин^{a,*}, Y. Ma^b, С.-F. You^c, А. С. Айдаркожина^a,
Э. В. Сокол^{d,**}, Y.-P. Lin^{c,e}, Г. А. Челноков^a, С. Н. Кох^d, X. Ma^{f,***}, G. Zheng^{f,g}

^aГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^bSalt Lake Chemistry Analysis and Test Centre, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (ISL CAS),
18 Xinning Rd, Xining, Qinghai, 810008, P.R. China

^cDepartment of Earth Sciences, National Cheng Kung University (NCKU),
№ 1, Daxue Rd., East Dist., Tainan City 701, 10650, Taiwan (R.O.C.)

^dИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^eResearch Center for Environmental Changes, Academia Sinica, 128 Academia Road, Section 2, Nankang, Taipei, 11529, Taiwan (R.O.C.)

^fKey Laboratory of Petroleum Resources Exploration and Evaluation, Gansu Province, Northwest Institute of Eco-Environment
and Resources, Chinese Academy of Sciences, № 382 West Dong-gang Road, Lanzhou, 730000, P.R. China

^gSchool of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, P.R. China

*e-mail: v_lavrushin@ginras.ru

**e-mail: sokol_ag@mail.ru

***e-mail: maxxan@lzb.ac.cn

Поступила в редакцию 19.12.2024 г.

После доработки 18.02.2025 г.

Принята к публикации 19.02.2025 г.

Определены изотопно-геохимические характеристики бора в водах 21 грязевого вулкана Керченско-Таманской области. В них концентрация бора варьирует от 14 до 550 мг/л, а значения $\delta^{11}\text{B}$ — от +8.3 до +54.7‰, составляя в среднем +21‰. Низкие значения $\delta^{11}\text{B}$ (~+14‰) также были получены в двух пробах пресных вод, отобранных из водоносных горизонтов неоген-четвертичного возраста. Эти данные отражают высокую неоднородность изотопных характеристик бора в водах различного генезиса, разгружающихся на поверхности земли в пределах Керченского и Таманского полуостровов. Показано, что для грязевулканических вод рост концентрации бора обеспечивается за счет поступления в воду бора с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ (~+10‰). Обнаружена обратная взаимосвязь значений $\delta^{11}\text{B}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в воде. Она указывает на единые механизмы обогащения водной фазы ^{10}B и ^{18}O . Эти процессы являются температурно-зависимыми. Они демонстрируют значимую корреляцию роста концентраций бора ([B]) и снижения $\delta^{11}\text{B}$ с величинами $T(\text{Mg-Li})$ -температур в диапазоне от ~40 до 130°C. Таким образом, наблюдаемые в исследуемых грязевулканических водах вариации [B] и $\delta^{11}\text{B}$ отражают разные глубины формирования солевого состава вод и, соответственно, разные температурные стадии катагенетического преобразования осадочных толщ. Выявленные закономерности, вероятно, связаны с полнотой протекания реакции трансформации смектита в иллит, происходящей в глинистых толщах майкопской серии и сопровождающейся высвобождением больших объемов дегидратационных вод с высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до +14‰). Наиболее вероятным источником бора с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ являются разрушающиеся смектиты.

Ключевые слова: грязевые вулканы, бор, изотопы бора, грязевулканические воды, Крымско-Кавказский регион

DOI: 10.31857/S0024497X25050044, **EDN:** VNKBVW

Бор является подвижным химическим элементом, легко мобилизуемым флюидом из различных типов горных пород. Его высокие концентрации, в несколько раз превышающие концентрацию этого элемента в морской воде (4.5 мг/л, согласно [Хорн, 1972; Lemarchand et al., 2000; Bruland, Lohan, 2003]), в общем, типичны для термоминеральных вод областей новейшего вулканизма, формирующихся в зонах магматогенных термических аномалий (Камчатка, Кавказ и др.). Вместе с тем высокие концентрации бора характерны и для некоторых типов вод крупных нефтегазовых бассейнов, например, для вод грязевых вулканов. В последних концентрация бора может достигать 100 и даже 1600 мг/л (здесь и далее концентрация бора в воде приводится в пересчете на элемент) [Sokol et al., 2019]. Это на 1–2.5 порядка превышает величину концентрации бора в морской воде.

Керченско-Таманская грязевулканическая область, приуроченная к южному борту Западно-Кубанского прогиба, на фоне иных регионов грязевого вулканизма выделяется наиболее высокими концентрациями бора как в твердых выбросах вулканов, так и в грязевулканических водах [Гуляева, 1939; Лагунова, 1975; Kopf, Deyhle, 2002; Kopf et al., 2003; Sokol et al., 2019]. Ранее такую высокую обогащенность грязевулканических вод бором здесь связывали даже с проявлениями магматических процессов – глубинной дегазацией Земли [Гуляева, 1939; Ковалевский, 1940; Лагунова, 1975; Валяев и др., 1985]. Однако позднее было показано [Лаврушин и др., 1996], что газы Керченско-Таманской области характеризуются исключительно коровыми значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($1-10(\times 10^{-8})$). Это не позволяет связывать грязевой вулканизм с проявлениями магматической активности и опровергает гипотезу о наличии здесь магматогенного источника бора.

В настоящее время сформировались представления [Kopf, Deyhle, 2002, 2005 и др.] о том, что процессы обогащения грязевулканических вод бором являются следствием не только десорбции этого элемента из обменного комплекса глины на разных стадиях литогенеза, а, главным образом, результатом фазовых переходов глинистых минералов на стадии катагенеза, прежде всего трансформации смектита в иллит. В ходе этой реакции не только бор обменного комплекса глины, но и структурно связанный изотопно-легкий бор, частично высвобождается и переходит в поровый раствор [Palmer, Swihart, 1996; You et al., 1996; Fitts, Brown, 1999; Williams et al., 2001a, 2001b; Kopf, Deyhle, 2002, 2005]. Одновременно

происходит высвобождение из смектита больших объемов маломинерализованных вод. Они имеют специфический изотопный состав кислорода и водорода и, помимо высоких концентраций бора, сильно обогащены относительно морской воды щелочными металлами [You et al., 2004; Chen et al., 2020]. Такие воды, обогащенные углекислотой, выделяющейся в качестве “побочного” продукта метаногенеза, взаимодействуют с глинами, выщелачивая ион натрия. При этом в их солевом составе увеличиваются концентрации ионов Na^+ и HCO_3^- . Для таких вод также характерны пониженные, в сравнении с морской водой, концентрации хлорид-иона и практически полное отсутствие иона SO_4^{2-} . Поэтому для многих грязевулканических областей мира, в общем, типичны воды $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ или $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава [Sokol et al., 2019; Никитенко, Ершов, 2021].

Процессы накопления бора и фракционирования его изотопов в значительной степени связаны с водной средой и ее взаимодействием с бор-содержащим минеральным веществом, что обеспечивает использование бора в качестве надежного трассера составов и источников флюидов [Spivak et al., 1987a, 1987b; Palmer et al., 1987, 1996; Palmer, Swihart, 1996; Kopf, Deyhle, 2005; Palmer, 2017]. Широкий диапазон вариаций значений $\delta^{11}\text{B}$ как в поровых водах, так и в глинистых минералах позволяет получить информацию о геохимических процессах формирования солевого состава грязевулканических вод [You et al., 1995, 2004; Kopf, Deyhle, 2002; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003].

Подобные исследования уже проводились во многих районах проявления грязевого вулканизма [You et al., 1995, 2004; Kopf, Deyhle, 2002, 2005], в том числе, и на отдельных объектах Таманского полуострова, где был определен изотопный состав бора в грязевулканических глинах [Лаврушин и др., 2003; Kopf et al., 2003]. При этом была также сделана попытка охарактеризовать значения $\delta^{11}\text{B}$ для водной фазы 7 вулканов Таманского полуострова путем измерения $\delta^{11}\text{B}$ в водных вытяжках, приготовленных из образцов сухой грязи, которая была собрана на поверхности вулканов [Kopf et al., 2003].

Таким образом, изотопный состав бора в грязевулканических водах Керченско-Таманской области до настоящего времени не был охарактеризован прямыми измерениями в пробах воды. В связи с этим целью наших исследований являлось определение изотопного состава бора в водах грязевых вулканов Керченского и Таманского полуостровов. Одной из задач было

рассмотрение взаимосвязи концентраций бора и значений $\delta^{11}\text{B}_{\text{воды}}$ с другими изотопно-геохимическими характеристиками грязевулканических флюидных систем этого региона. Также мы постарались обобщить и проанализировать всю имеющуюся на сегодня совокупность данных, характеризующих изотопный состав бора в грязевулканических флюидах этой области.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Керченско-Таманская область приурочена к южной части Западно-Кубанского прогиба, примыкающей к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма. Особенности ее геологического строения неоднократно рассматривались во многих публикациях [Шнюков и др., 1986, 2005; Попков и др., 2017; Корсаков и др., 2021 и др.]. Поэтому далее будет дано только самое общее описание этой области.

Осадочный чехол Западно-Кубанского прогиба достигает мощности около 10 км. Его можно условно разделить на два этажа [Шнюков и др., 1986]. Нижний этаж представлен карбонатно-терригенными комплексами мезозойского возраста, начиная с ранней юры (в отдельных частях бассейна сохранились отложения, датируемые триасом), а верхний — преимущественно терригенными отложениями кайнозойского возраста. Мощность кайнозойской части осадочного чехла

в южной части Западно-Кубанского прогиба заметно варьирует, достигая местами 6 км и более. В строении этого этажа основная часть приходится на глинистые отложения майкопской серии (олигоцен — ранний миоцен), мощность которой в пределах Керченско-Таманской области изменяется от 2–3 км до почти 6 км [Туголесов и др., 1985; Шнюков и др., 1986, 2005] (рис. 1).

Надо заметить, что в Западно-Кубанском прогибе проявления грязевого вулканизма сосредоточены только в самой южной его части, примыкающей к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма. Здесь как следствие роста горных сооружений возникла система покровно-надвиговых структур, сформировавших в кайнозойской части разреза системы бескорневых складок диапирового типа [Расцветаев и др., 1999; Попков, 2001, 2006].

Таким образом, высокая тектоническая активность данного района, наличие мощного комплекса молодых глинистых отложений майкопского возраста, находящихся в зоне катагенеза, в сочетании с проявлениями нефтегазонасности создают здесь благоприятные условия для формирования грязевулканических систем. Такое же, как в Керченско-Таманской области, сочетание факторов, обеспечивающих деятельность грязевых вулканов, наблюдается и в других грязевулканических областях Мира, пространственно связанных с аккреционными комплексами океанических субдукционных систем [Korff et al., 1998].

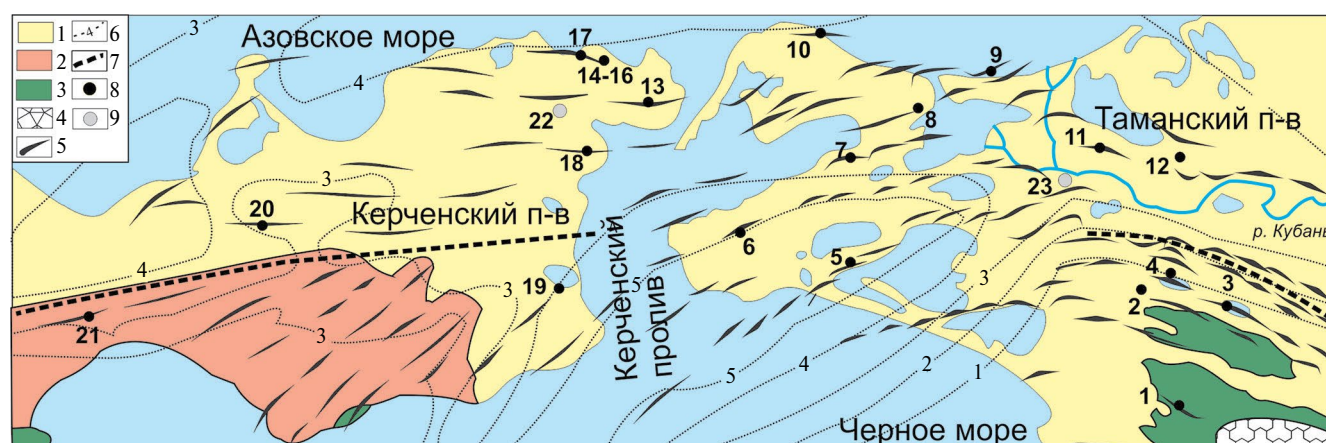


Рис. 1. Карта расположения грязевых вулканов Керченско-Таманской области, воды которых были охарактеризованы значениями $\delta^{11}\text{B}$. Геологическая основа дана по [Шнюков и др., 1986].

1–3 — выходы отложений разного возраста: 1 — позднемiocен–четвертичного, 2 — майкопской серии, 3 — мелового возраста; 4 — антиклинорий Большого Кавказа; 5 — оси антиклинальных складок; 6 — изопакиты мощностей (в км, указаны цифрами) отложений майкопской серии [Туголесов, 1985]; 7 — разломные нарушения; 8, 9 — пункты опробования грязевулканических (8) и пресных (9) вод (цифры около точек соответствуют столбцу 1 в табл. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Всего в пределах Керченского и Таманского полуостровов насчитывается около 40 действующих вулкана [Шнюков и др., 1986, 2005]. В 2017 и 2023 гг. нами было выполнено их газогидрохимическое опробование. В 23 пробах воды были определены значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде. Также нами были учтены полученные ранее по вулканам Таманского полуострова изотопные характеристики бора в грязевулканической глине и в водных вытяжках, приготовленных из них [Korpf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003]. Последние характеризовали выбросы 10 вулканов Таманского полуострова, опробованных нами в 1994 г. Всего, с учетом повторных определений, были охарактеризованы значения $\delta^{11}\text{B}$ в водах 21 грязевого вулкана Керченско-Таманской области (см. рис. 1, табл. 1).

Помимо грязевулканических вод, на Керченском и Таманском полуостровах значения $\delta^{11}\text{B}$ были определены в двух пробах пресных грунтовых вод (см. рис. 1, табл. 1). Первая была отобрана из скважины в с. Войково (Керченский полуостров) с глубины 400 м. Эта скважина эксплуатирует известняковый (чокракский?) водоносный горизонт. Вторая проба была отобрана на водозаборе г. Темрюк (Таманский полуостров), скважины которого эксплуатируют верхнеплиоценовый и верхнекимерийский водоносные песчаные горизонты.

Пробы жидкой глинистой пульпы, предназначенные для выделения воды, отбирались в пластиковые бутылки объемом 1.5–2 л. В них она отстаивалась 2–3 дня. Затем из бутылок, с предварительным фильтрованием через фильтр 0.45 мкм, отбирались пробы чистой воды. Пробы воды, предназначенные для различных изотопных исследований ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), отбирались в пластиковые пробирки объемом 50 мл и хранились в холодильнике без какой-либо консервации. Пробы воды для определения концентраций микрокомпонентов отбирались в 15 мл пластиковые пробирки и консервировались концентрированной HNO_3 .

Результаты определений химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) состава проб воды, отобранных в 1994 и 2020 гг., были опубликованы ранее [Лаврушин и др., 1996, 2021, 2022]. Определения химического состава проб воды, отобранных в 2023 г., выполнены по тем же методикам, что и для проб 2017 г. [Karandashev et al., 2016; Лаврушин и др., 2021]. Измерения изотопных характеристик О и Н в этих пробах выполнялось в ГИН РАН методом оптической инфракрасной

спектроскопии на приборе Picarro L2140-i. Воспроизводимость измерений значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ (среднеквадратичное отклонение) были не хуже ± 0.05 и $\pm 0.2\text{‰}$ соответственно. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$, полученные на данном приборе, не отличались от аналогичных определений, выполненных в предыдущие годы на масс-спектрометре Delta-V-Advantage в ЦКП ГИН РАН, г. Москва.

Определения изотопного состава бора в воде выполнялись в двух лабораториях.

Пробы, отобранные в 2017 г., были проанализированы в Лаборатории изотопной геохимии Университета Ченг Кун (National Cheng Kung University, Тайвань). Изотопный состав бора в пробах воды был определен с использованием многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (MC-ICP-MS, Neptune, Thermo Fisher Scientific). Процедуры пробоподготовки и изотопного анализа выполнены согласно методике, разработанной лабораторией изотопной геохимии Университета Ченг Кун (National Cheng Kung University) [Wang et al., 2010]. Эффекты масс-дискриминации корректировались методом калибровки относительно стандартного образца Alfa-B (раствор В для ICP-MS, Alfa Aesar). Его повторные анализы показали воспроизводимость определения изотопного состава бора не хуже $\pm 0.3\text{‰}$ (2σ). Для контроля качества также использовались два эталонных образца морской воды: NASS-5 и IAEA-B1.

Пробы, отобранные в 2023 г., анализировались на термоионизационном масс-спектрометре Тритон (Thermo Fisher Scientific, USA) в Цинхайском институте соленых озер Китайской академии наук (Qinghai Institute of Salt Lakes (ISL) of the Chinese Academy of Sciences, Sinin). Подготовка образцов и измерения соотношения изотопов бора в них выполнялись по опубликованным ранее методикам [Xiao et al., 1988; Wang et al., 2002]. Воспроизводимость измерения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ была не хуже $\pm 0.15\text{‰}$ (2σ), точность — не хуже $\pm 1\text{‰}$.

Все результаты измерений изотопного состава бора, представленные в этом исследовании, приведены относительно стандарта NIST SRM 951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0524 \pm 0.0004$). Они выражены с использованием общепринятой формулы:

$$\delta^{11}\text{B} = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{sample}} / ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{NBS SRM951}} - 1) \times 10^3, \text{‰},$$

где отношения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{sample}}$ и $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{NBS SRM951}}$ означают отношения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ в образце и стандарте соответственно.

Определение изотопных характеристик бора в грязевулканических водах Керченско-Таманской

Таблица 1. Геохимические особенности грязевулканических вод грязевых вулканов Керченско-Таманской области

№ на рис. 1	№ обр.	Название пункта отбора	Широта*	Долгота*	Абс. отм., м	Дата отбора	pH	Мин., г/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁺ , мг/л	Na ⁺ , мг/л	K ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л
Грязевые вулканы Таманского полуострова															
1	8-23	в. Семиторский	44.901164	37.597804	72	14.06.2023	8.38	9.1	4149	1638	12.6	2995	14.2	8.4	24
1	9-94	в. Семиторский	44.901164	37.597804	72	15.08.1994	7.86	10.7	5673	1631	53.4	2867	39	92	11
2	9-23	Школьный (Восток)	45.028426	37.585526	184	14.06.2023	7.83	11.0	3600	3419	10.0	3692	45	18	54
3	10-23	Гладковский	45.005494	37.723604	154	15.06.2023	7.14	22.9	98	15389	2.8	5796	218	1162	86
3	11-94	Гладковский	45.005494	37.723604	154	15.08.1994	7.00	20.0	244	11986	4.1	5826	300	1443	0
4	11-23	Шуго	45.070374	37.610363	144	15.06.2023	7.50	20.9	4515	9019	7.1	6673	88	39	61
4	13-94	Шуго	45.070374	37.610363	144	17.08.1994	7.46	19.5	4453	8156	16.4	6147	139	100	85
5	5-94	Полиадиана (нефтяной)	45.129785	36.921195	46	13.08.1994	7.78	12.0	4941	3373	6.2	3526	29	40	63
6	8-94	Карабетова гора	45.201070	36.794928	114	16.06.2023	7.25	12.6	5505	3124	4.9	3607	20.6	33.2	20.7
7	17-94	Шапурский	45.269386	36.962755	52	20.08.1994	7.94	17.9	5490	6852	3.3	5420	25.1	17.4	33.7
8	16-94	Ахтанисовский	45.312074	37.081979	50	20.08.1994	—	—	—	2521	—	—	—	—	—
9	2-94	Голубицкий (морской)	45.333913	37.262263	0	10.08.1994	7.90	12.5	1159	6879	105.7	4133	102	130	225
10	1-94	Кучугурский (центр. сальза)	45.431682	36.922244	18	09.08.1994	7.00	13.4	4441	4468	156	4178	62	80	61
10	T-17-4-3	Кучугурский, H ₂ S грифон у берега Азовского моря	45.432219	36.923910	13	20.09.2017	7.30	13.1	3660	4609	12	4615	32	56	82
11	16-23	Гнилая Сопка	45.253685	37.435315	27	17.06.2023	8.82	12.2	2135	5348	14	4567	6.0	1.3	3.4
11	3-94	Гнилая Сопка	45.253685	37.435315	27	11.08.1994	8.75	10.6	1800	4070	20.5	4444	21	152	4.9
12	T-17-10-1	Курчанский (Дачный)	45.180748	37.637557	50	20.09.2017	8.70	16.2	5002	6028	14	5094	32	10	58
Грязевые вулканы Керченского полуострова															
13	19-23	Еникальский	45.379238	36.619914	29	19.06.2023	6.92	10.9	5430	1552	19	3444	37	44	25
13	208-1-17	Еникальский	45.378377	36.619699	14	17.09.2017	8.20	9.9	3904	2659	501	2578	29	28	110
14	203-17	Сопка Андросова боковая сальза	45.426673	36.477517	58	09.09.2017	8.00	14.0	5978	3368	16	4112	32	49	27
15	201-1-17	Булганакская группа, центральное озеро	45.422943	36.477616	54	09.09.2017	8.40	69.9	7564	55141	49	6187	74	25	26
16	24-23	Ольденбургского, сальза 1	45.424754	36.485588	58	21.06.2023	7.69	13.2	4820	3456	46	4312	61	22	34
16	202-2-17	Ольденбургского, сальза 2	45.424556	36.485477	53	09.09.2017	8.00	13.9	5856	3368	0	4097	66	56	35
16	202-4-17	Ольденбургского, сальза 4	45.424589	36.485628	53	09.09.2017	8.10	19.3	7320	4964	47	6218	81	19	37
16	202-5-17	Ольденбургского, сальза 5	45.424704	36.485447	53	09.09.2017	8.10	12.9	5490	3191	0	3682	59	51	35
17	26-23	Большой Тарханский, сальза 1 (травертиновая)	45.440473	36.438103	0	23.06.2023	7.08	13.8	3854	4866	0	4357	108	184	52

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название пункта опробования	Ширина*	Долгота*	Абс. отм., м	Дата отбора	pH	Мин., г/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁺ , мг/л	Na ⁺ , мг/л	K ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л
17	204-1-17	Большой Тарханский, 2-ой выход	45.440701	36.437739	2	11.09.2017	7.80	16.6	5368	5319	0	5076	139	93	59
17	204-3-17	Большой Тарханский, 4-ый выход у склона долины	45.440812	36.437954	2	11.09.2017	8.10	17.9	5490	6028	0	5568	163	28	61
18	SS-17-3-4	Солдатско-Слободской	45.329207	36.450946	4	08.09.2017	8.00	9.9	3050	3900	24	2881	12	6.9	21
19	205-17	Чонгеленский (Тобечик), небольшая сопка	45.153393	36.378508	-10	12.09.2017	7.90	14.1	4148	5319	14.1	4529	40.5	23.6	42.9
20	32-23	Королёвский	45.266808	35.784904	21	26.06.2023	6.84	25.4	1877	13673	21	8769	141	366	136
20	Kr-17-6-1	Королёвский (озеро у подножья Королёвской сопки)	45.266804	35.784866	25	06.09.2017	8.10	43.4	2928	21985	0	16949	260	188	246
21	27-23	Владиславовский	45.155549	35.437678	27	24.06.2023	9.03	13.5	1119	7290	14	5053	14.7	11.0	34

Пресные воды из скважин

22	Vk-1	с. Войково, скв. (Керченский п-ов)	45.376667	36.430833	0	22.09.2017	7.00	553	305	78	2.36	85.7	1.43	61.2	19.2
23	Tmr-1	с. Голубицкая, вода из водопровода (Таманский п-ов)	45.329580	37.275607	3	24.09.2017	7.40	1095	370	234	32.7	209	7.16	132	110

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ обр.	Название пункта опробования	B, мг/л	Br, мг/л	St, мг/л	Ba, мг/л	Li, мг/л	Rb, мг/л	Cs, мг/л	T(Mg-Li), °C	δ ¹⁸ O, ‰	δ ² H, ‰	δ ¹¹ B _{вода} , ‰	δ ¹¹ B _{глина} , ‰	ΔB***, ‰ (вода-глина)	Источник данных
Грязевые вулканы Таманского полуострова																
1	8-23	в. Семигорский	314	9.3	4.4	5.7	0.90	6604	142	81	10.56	-20.2	16.12	—	-20.56	1
1	9-94	в. Семигорский	315	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16.50	-4.44	-20.94	2, 4
2	9-23	Школьный (Восток)	171	12.4	1.1	0.6	0.579	7460	71.1	62	6.82	-17.4	27.95	—	—	1
3	10-23	Гладковский	225	41	37.3	11.4	10.55	487791	240995	133	6.55	-9.3	14.76	—	-20.80	1
3	11-94	Гладковский	226	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.7**	-6.04	—	2, 4
4	11-23	Шуго	518	43	16.8	23.1	10.17	54763	1440	138	10.44	-18.0	12.57	—	-20.46	1
4	13-94	Шуго	493	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.6**	-7.64	—	2, 4

Таблица 1. Продолжение

№ на рис. 1	№ опр.	Название пункта опробования	B, мг/л	Br, мг/л	Sr, мг/л	Ba, мг/л	Li, мг/л	Rb, мг/л	Cs, мг/л	T(Mg–Li), °C	δ ¹⁸ O, ‰	δ ² H, ‰	δ ¹¹ B _{вода} , ‰	δ ¹¹ B ст. ошибка, ± ‰	δ ¹¹ B _{глина} , ‰	ΔB***, ‰ (вода–глина)	Источник данных
5	5-94	Поливадина (нефтяной)	81	61	1.6	0.9	0.64	16227	162	62	2.7	–25	23.7	–	1.38	–22.32	2, 4
6	8-94	Карabetова гора	288	45	1.8	1.0	0.85	11626	309	82	–	–	23.6**	–	2.36	–	2, 4
7	17-94	Шалурский	92	77	1.9	1.0	0.57	3595	76.5	67	3.2	–33	32.6 30.4**	–	7.00	–25.6/ –23.40	2, 4
8	16-94	Ахтанизовский	–	–	–	–	–	–	–	–	12.43	–22.0	20.4**	–	–0.57	–20.97	2, 1, 4
9	2-94	Голубицкий (морской)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20.3**	–	–1.45	–21.70	2, 4
10	1-94	Кучугурский (центр. сальза)	163	–	–	–	–	–	–	–	5.4	–22	26.0	–	3.75	–22.25	2, 4
10	T-17-4-3	Кучугурский, H ₂ S грифон у берега Азовского моря (боковая сальза)	125	53	3.0	1.7	0.77	8845	175	63	4.7	–35	22.82	0.12	–	–	3, 4
11	16-23	Гнилая Сопка	109	75	0.4	0.4	0.093	1595	110	52	2.36	–31.3	36.30	0.03	–	–23.14	1
11	3-94	Гнилая Сопка	124	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.5**	–	13.16	–	2, 4
12	T-17-10-1	Курчанский (Дачный)	50	88	1.1	0.8	0.49	9981	105	57	7.2	–9	39.54	0.06	–	–	3, 4
Грязевые вулканы Керченского полуострова																	
13	19-23	Еникальский	326	11.6	2.6	0.8	1.35	21291	444	91	12.48	–23.0	21.93	0.09	–	–	1
13	208-1-17	Еникальский	162	13.1	1.9	0.5	0.76	4549	32.8	60	–1.0	–44	18.6	0.10	–	–	3, 4
14	203-17	сopка Андрусова боковая сальза	488	18.8	2.4	1.2	2.49	7969	87.9	107	13.5	–24	12.1	0.10	–	–	3, 4
15	201-1-17	Бултанакская группа, Центральное озеро	907	28	3.3	1.5	7.24	34534	591	141	11.0	–15	11.3	0.10	–	–	3, 4
16	24-23	Ольденбургского, сальза 1	435	18	8.4	1.5	3.10	15091	164	110	11.51	–22.2	13.93	0.02	–	–	1
16	202-2-17	Ольденбургского, сальза 2	433	17	11.3	2.7	2.76	30895	257	106	12.5	–20	13.6	0.09	–	–	3, 4
16	202-4-17	Ольденбургского, сальза 4	644	29	7.3	1.2	4.06	28562	134	117	9.0	–19	13.3	0.13	–	–	3, 4
16	202-5-17	Ольденбургского, сальза 5	418	16.9	9.8	2.3	2.46	42855	647	103	12.8	–22	13.6	0.13	–	–	3, 4

Таблица 1. Окончание

№ на рис. 1	№ опр.	Название пункта опробования	B, мг/л	Br, мг/л	St, мг/л	Ba, мг/л	Li, мг/л	Rb, мг/л	Cs, мг/л	$T(Mg-Li)$, °C	$\delta^{18}O$, ‰	δ^2H , ‰	$\delta^{11}B_{\text{влага}}$, ‰	$\delta^{11}B$ ст. ошибка, ± ‰	$\delta^{11}B_{\text{глина}}$, ‰	ΔB^{***} , ‰ (вода-глина)	Источник данных
17	26-23	Большой Тарханский, сальза 1	415	17.6	4.6	4.4	3.33	377686	101670	106	13.71	-20.2	12.17	0.05	—	—	1
17	204-1-17	Большой Тарханский, 2-ой выход	619	22	3.5	3.2	4.41	554190	71584	112	10.2	-16	10.7	0.10	—	—	3, 4
17	204-3-17	Большой Тарханский, 4-ый выход у склона долины	592	23	1.8	1.3	4.84	599390	86504	114	12.6	-11	10.7	0.12	—	—	3, 4
18	SS-17-3-4	Солдатско-Слобод- ской	27	49	0.7	0.3	0.23	3089	45.4	52	5.5	-29	54.67	0.08	—	—	3, 4
19	205-17	Чонгеленский (Тобечик), небольшая сопка	19	86.2	1.92	0.67	0.97	14000	400	76	1.0	-25	39.9	0.10	—	—	3, 4
20	32-23	Королёвский Королёвский (озеро у подножья Королёвской сопки)	561	30	30.6	18.5	18.5	199698	25485	145	10.97	-10.9	10.64	0.06	—	—	3, 4
20	Kr-17-6-1		1105	51	30.3	12.1	35.8	311974	31501	157	—	—	8.3	0.10	—	—	3, 4
21	27-23	Владиславовский	22	77	1.4	0.3	1.78	6538	340	95	3.05	-22.5	32.11	0.07	—	—	1
Пресные воды																	
22	Vk-1	с. Войково, скв. (Керченский п-ов)	0.37	0.35	0.79	0.14	0.011	0.0005	<0.0001	—	-14.4	-97	14.04	0.10	—	—	3
23	Tmr-1	с. Голубицкая, вода из водопровода (Таманский п-ов)	1.17	1.53	10.9	0.04	0.061	0.002	<0.0001	—	-10.6	-73	13.73	0.10	—	—	3

Примечание. Источники данных (первая цифра источник данных по изотопному составу бора, остальные цифры – источник информации о солевом составе воды и ее изотопных характеристиках): 1 – эта работа (определения выполнены в ISL CAS, КНР); 2 – по [Korft et al., 2003; Лаврушин и др., 2003]; 3 – данная работа (определения выполнены в NSKU, Тайвань); 4 – данные о химическом и изотопном составе вод даны по [Лаврушин и др., 2022].

* – координаты определены по Google Earth Pro;

** – значение $\delta^{11}B$ в воде по [Korft et al., 2003] уточнено по уравнению $y = 1.2006x + 21.992$, где x – значение $\delta^{11}B$ в глине по [Korft et al., 2003; Лаврушин и др., 2003] (см. рис. 3);

*** – $\Delta B = \delta^{11}B_{\text{вода}} - \delta^{11}B_{\text{глина}}$, для расчета этих значений использовались данным $\delta^{11}B$ в глине и воде по [Korft et al., 2003] и наши определения $\delta^{11}B$ в воде, скорректированные значения $\delta^{11}B$ в воде, помеченные **, в расчете ΔB не использовались.

области нами было выполнено впервые. Вместе с тем, существуют данные по изотопному составу бора [Kopf et al., 2003], определенному в водных вытяжках, приготовленных из нескольких образцов сухих грязевулканических глин. Предполагается, что эти данные характеризуют значения $\delta^{11}\text{B}$ в водах 7 грязевых вулканов Таманского полуострова. Мы попытались оценить корректность этих данных.

На рис. 2 видно, что значения $\delta^{11}\text{B}$ и концентрации бора связаны обратной корреляционной зависимостью (ее природа будет обсуждаться в других разделах). Однако три фигуративные точки образцов располагаются заметно выше общего тренда $\delta^{11}\text{B}$ –В. Это пробы, приготовленные из водных вытяжек. В них значения $\delta^{11}\text{B}$ составляют: Карabetовский (+42.4‰), Гладковский (+35.4‰) и Шуго (+27‰). В нашей серии измерений были проведены повторные определения значений $\delta^{11}\text{B}$ в пробах воды из вулканов Гладковский и Шуго.

Полученные для этих вулканов значения $\delta^{11}\text{B}$ оказались почти в два раза ниже (+14.76 и +12.57‰ соответственно) (см. табл. 1).

В то же время данные, характеризующие остальные 4 образца водных вытяжек отбора 1994 г. (вулканы Кучугурский, Шапурский, Семигорский и Поливадина) укладываются в общую зависимость $\delta^{11}\text{B}$ –В (см. рис. 2). Из этой группы повторное измерение значения $\delta^{11}\text{B}$ было выполнено только для образца воды из Семигорского вулкана. Это значение практически совпадает с опубликованным ранее (см. табл. 1, пробы 8-23 и 9-94).

Сопоставление результатов определения новых (пробы 2017 и 2023 гг.) и старых (пробы 1994 г. [Kopf et al., 2003]) значений $\delta^{11}\text{B}$ в воде с выполненными ранее определениями $\delta^{11}\text{B}$ в грязевулканических глинах Таманского полуострова [Kopf, Deyhle, 2002; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003] показывает, что между этими двумя характеристиками для большинства значений $\delta^{11}\text{B}$

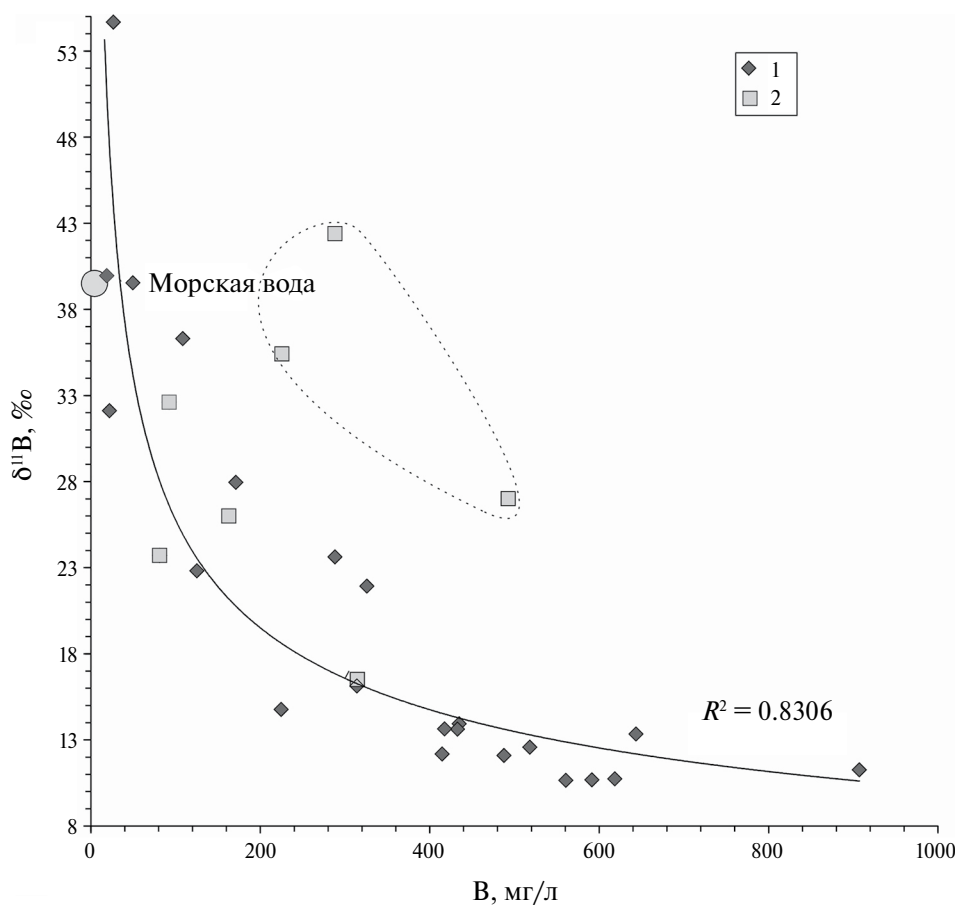


Рис. 2. Соотношение концентраций бора и значений $\delta^{11}\text{B}$ в грязевулканических водах Керченско-Таманской области. 1 – по нашим данным (см. табл. 1); 2 – по данным [Kopf et al., 2003]. Сплошной линией показана корреляционная зависимость значений $\delta^{11}\text{B}$ и концентраций В. Пунктирной линией обведена группа, значения $\delta^{11}\text{B}$ которой отклоняются от общей корреляционной зависимости.

существует строгая корреляционная зависимость (рис. 3). Она значима при 0.01% уровне доверительной вероятности ($R = 0.9924 > R_{\text{крит}} = 0.9172$ для $n-2 = 5$).

Вместе с тем, на рис. 3 также видно, что 3 из 7 значений $\delta^{11}\text{B}$ в воде, опубликованных ранее [Korff et al., 2003], не соответствуют общей зависимости. Это фигуративные точки тех же вулканов (Карабетовский, Гладковский и Шуго), что формируют самостоятельную группу на рис. 2.

Таким образом, анализ рис. 2 и рис. 3 приводит нас к выводу, что значения $\delta^{11}\text{B}$, ранее приписанные грязевулканическим водам отдельных вулканов Таманского полуострова [Korff et al., 2003], могут быть использованы для характеристики вод только четырех вулканов: Кучугурский, Шапурский, Семигорский и Поливадина. Тогда как значения $\delta^{11}\text{B}$ для вулканов Карабетовский,

Гладковский и Шуго сильно завышены. Мы предполагаем, что на эти результаты могли повлиять процессы сорбции и десорбции бора на слоистых силикатах. Они могли реализовываться при высыхании глин и при приготовлении из них водных вытяжек.

Используя полученное на рис. 3 эмпирическое уравнение, можно рассчитать, на основании величин $\delta^{11}\text{B}$ в глине, ожидаемые значения $\delta^{11}\text{B}$ для водной фазы (см. табл. 1). Помимо Карабетовского вулкана, этот прием позволяет также реконструировать значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде Кучугурского вулкана. Последняя, в отличие от опробования 2017 г., характеризовала его центральную сальзу (в 2017 г. отбор пробы воды осуществлялся из боковой сальзы этого вулкана, т.к. центральная в это время была не активна). Также были реконструированы значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде для вулканов Голубицкий и Ахтанизовский, где изотопный состав

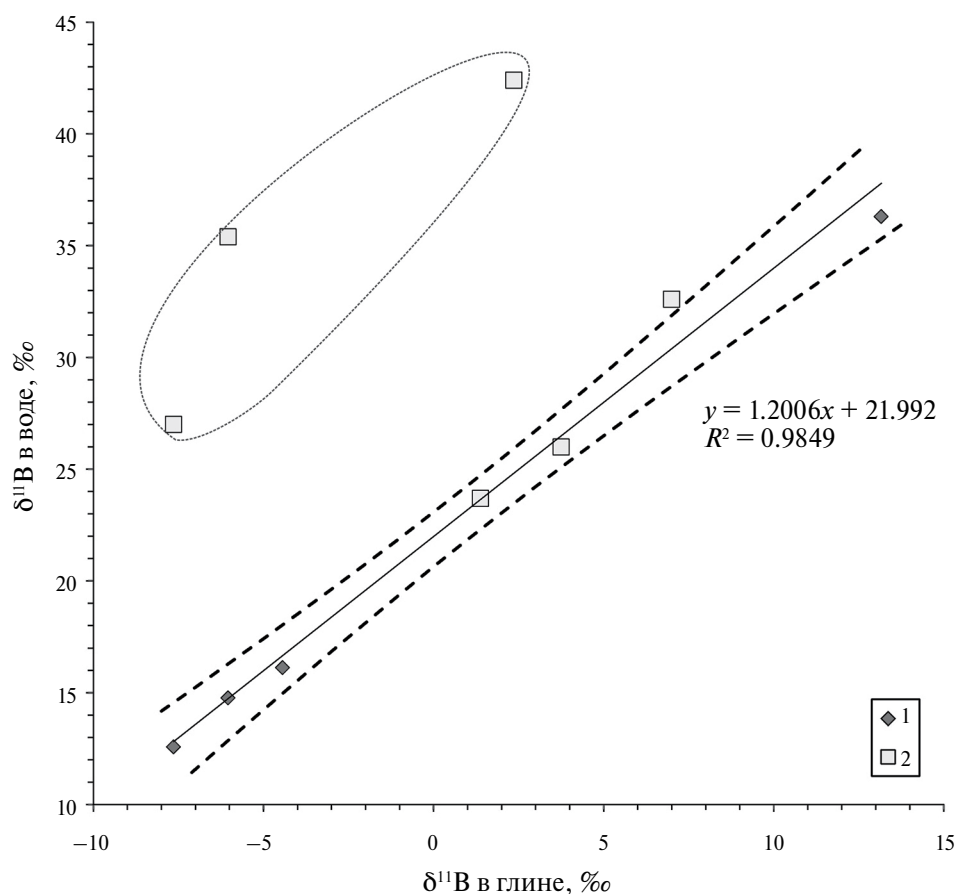


Рис. 3. Соотношение значений $\delta^{11}\text{B}$ в глине по [Korff et al., 2003] и воде из грязевых вулканов Таманского полуострова. 1 — значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде по нашим данным (см. табл. 1); 2 — значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде по [Korff et al., 2003]. Прямой линией показана корреляционная зависимость; овалом обведена группа точек, которые нарушают общую корреляцию значений $\delta^{11}\text{B}$ для системы “вода—глина” (они не учитывались при расчете уравнения корреляции и значения R^2). Пунктирными линиями показаны границы доверительного интервала для среднего значения “y” при данном “x” при 95% уровне доверительной вероятности [Фёрстер, Рёнци, 1983].

бора был ранее определен только в глине [Kopf, Deyhle, 2002; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003]. Оцененные таким образом величины $\delta^{11}\text{В}_{\text{воды}}$ приведены с соответствующей пометкой в табл. 1. Расчет доверительных интервалов (см. рис. 3), выполненный по [Фёрстер, Рёнц, 1983], позволяет оценить расчетную ошибку определения $\delta^{11}\text{В}$ в воде этих вулканов на уровне $\pm 1.6\text{‰}$ при 95% уровне доверительной вероятности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геохимические особенности грязевулканических вод и газов Керченско-Таманской области неоднократно рассматривались в различных публикациях [Якубов и др., 1980; Шнюков и др., 1986 и др.]. Наиболее полное описание геохимических данных, полученных в 2001–2020 гг., приведено в последних наших публикациях [Лаврушин и др., 2021, 2022]. Проведенное в 2023 г. гидрохимическое опробование тех же вулканов не выявило каких-либо принципиально новых тенденций или различий с результатами опробования предыдущих лет (см. табл. 1 и Приложение). Поэтому здесь будут отмечены только самые общие геохимические особенности водной фазы.

Общая минерализация большинства грязевулканических водопрооявлений варьирует в диапазоне от 5 до 20 г/л, составляя в среднем 12.6 ± 3.5 г/л ($n = 78$) [Лаврушин и др., 2021]. Реже грязевые вулканы изливают менее (от 0.7 г/л) или более минерализованные (до 65 г/л) воды. Мы предполагаем, что солевой состав первых искажен в результате разбавления грязевулканических вод пресными грунтовыми водами, а вторых — в результате упаривания грязевулканических вод на поверхности Земли.

Для грязевулканических вод характерны нейтральные и слабощелочные значения pH — от 7.0 до 8.9. Среди катионов доминирует натрий (90–99 мг-экв. %), а среди анионов — HCO_3^- и Cl^- . Содержание сульфат-иона в большинстве случаев пренебрежимо мало. Поэтому по макрокомпонентному составу почти все грязевулканические воды Керченско-Таманской области относятся к $\text{Cl}-\text{HCO}_3$ –Na или HCO_3 – Cl –Na химическим типам.

Концентрация HCO_3^- в них изменяется от 1.4...9.2 г/л ($\text{HCO}_3^-_{\text{ср}} = 4.5 \pm 1.8$ г/л; $n = 82$). Какая-либо зависимость между концентрациями ионов HCO_3^- и Cl^- не обнаруживается [Лаврушин и др., 2021, рис. 2], что позволяет сделать заключение о связи этих анионов с различными геохимическими процессами. В этой же работе было показано, что источником хлорид-иона являются

древние седиментационные воды, которые в различной степени разбавляются пресными водами, вероятно, имеющими дегидратационную природу. По нашим оценкам, в исследуемом регионе доля последних в общем объеме грязевулканической воды в некоторых случаях может достигать ~80%. Для них характерен HCO_3 –Na химический тип солевого состава, минимальные концентрации хлорид-иона (< 2 г/л), высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O (до $+14.5\text{‰}$), а также высокие концентрации В, Li и некоторых других элементов [Лаврушин и др., 2021].

Оценки значений пластовых температур формирования солевого состава грязевулканических вод, рассчитанные по Mg–Li гидрохимическому геотермометру [Kharaka, Mariner, 1989], варьируют от 40 до 140°C [Лаврушин и др., 2021]. В этой же работе было показано, что с ростом пластовой температуры доля дегидратационных вод в составе водной фазы возрастает. При этом также отмечается увеличение концентраций иона HCO_3^- и значений $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O . Таким образом, наблюдаемые в разных вулканах Керченско-Таманской области вариации ряда геохимических характеристик водной фазы напрямую зависят от значения пластовой температуры и поэтому отражают различную глубину заложения “корней” вулканов.

Относительно морской воды грязевулканические воды Керченско-Таманской области сильно обогащены бором. Значения Cl/В-коэффициента в них варьируют от 2 до 448. В то время как в морской воде его значение существенно выше — 4300 [Хорн, 1972; Bruland, Lohan, 2003].

Концентрация бора ([В]) в грязевулканических водах по данным опробований 2001, 2009, 2015, 2017, 2020 гг. (см. электронное Приложение к работе [Лаврушин и др., 2021]) с учетом повторных замеров изменяется в широком диапазоне значений от 14 мг/л до 1.6 г/л, составляя в среднем 307 мг/л. Таким образом, концентрации бора в грязевулканических водах Керченско-Таманской области многократно превышают содержание этого элемента в морской воде — 4.5 мг/л [Lemarchand et al., 2000; Bruland, Lohan, 2003].

Минимальное значение¹ [В] было обнаружено в воде Насырского вулкана, выделяющего вместе

¹ Еще более низкой концентрацией бора характеризуется вода Южно-Нефтяного вулкана (Таманский полуостров) (0.2–1.5 мг/л). Однако это водопроявление, скорее, можно отнести к группе метаново-нефтяных источников, а не, собственно, грязевых вулканов, т.к. выделения глинистых масс здесь не наблюдается. Мы предполагаем, что в данном вулкане происходит разгрузка пресных (0.7–0.8 г/л) грунтовых вод, мобилизуемых интенсивным потоком метана, разгружающимся по разломному нарушению.

с водой жидкую нефть (рис. 4а). Надо заметить, что такие же низкие концентрации бора здесь регулярно воспроизводились при опробованиях, проводимых нами в 2015 г. (14 мг/л), в 2020 г. (17 мг/л) и в 2023 г. (16.5 мг/л). Низкая концентрация бора (20 мг/л) отмечалась здесь и ранее в 1968 г. [Лагунова, Гемп, 1971]. В целом такая устойчивая воспроизводимость низких концентраций бора в воде Насырского вулкана указывает на то, что это не результат случайного разбавления грязевулканических вод атмосферными осадками или грунтовыми водами, а характеристика, присущая глубинным грязевулканическим флюидам этого объекта.

Сложнее обстоит дело с самыми высокими концентрациями бора, достигающими 900 и даже 1600 мг/л. Максимальное значение [В] было получено для воды из небольшой сальзы (см. рис. 4б), находящейся в нескольких метрах от юго-восточного берега Центрального озера Булганакской группы (Керченский полуостров). Она имела диаметр ~ 15 см, активно газировала и изливала небольшие порции воды в растрескавшиеся покровы грязевулканических глин (см. рис. 4в). Последние были образованы излияниями глинистой пульпы из Центрального озера (диаметр озера $\sim 10\text{--}15$ м). Помимо аномально высокой концентрации бора, вода из этой сальзы выделялась также аномально высоким значением Cl/Br-коэффициента (1970 г.). Это указывало на ее взаимодействие с галитом, образующимся на поверхности глин при испарении грязевулканических вод. Поэтому мы считаем, что данное аномально-высокое значение [В], по крайней мере, частично обусловлено растворением в грязевулканической воде корок солей, ранее образованных на поверхности глин и содержащих водорастворимые бораты Na (буру и/или тинкалконит, $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно) [Sokol et al., 2019].

Действительно, выполненный в 2017 г. отбор пробы воды из ручья, вытекающего из Центрального озера, зафиксировал более низкое значение [В] = 907 мг/л. В 2020 и 2023 гг. отбор проб воды производился в центре озера — непосредственно в месте пробулькивания газа (см. рис. 4в). В результате были получены еще более низкие значения [В] в воде — 520 и 440 мг/л соответственно. Надо также заметить, что последние цифры сопоставимы с результатами опробования других, менее крупных, сальз вулканических центров Булганакской группы (вулканов Ольденбургского, Андрусова, Трубецкого и Тищенко). В них концентрации бора варьировали от 410 до 490 мг/л.

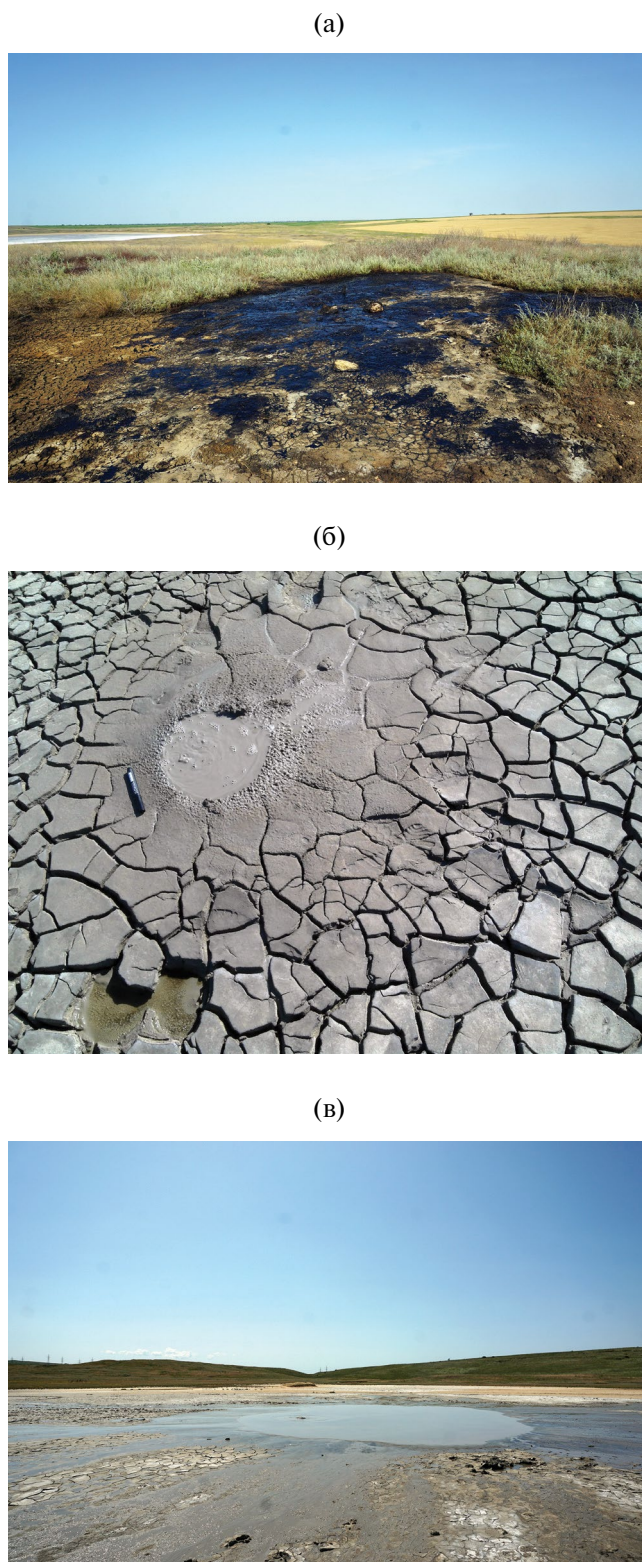


Рис. 4. Выделения жидкой нефти, покрывающие поверхность грязевулканической пульпы, на вершине Насырского вулкана (Крым) (а), небольшая сальза (б) на поверхности высохшей грязевулканической пульпы, излившейся из Булганакского Центрального озера (Крым) (в).

Аналогичные по масштабу вариации концентраций бора были отмечены и при проведенном в разные годы (2015, 2017, 2020 и 2023 гг.) опробовании Королёвского вулкана (980, 1100, 546, и 560 мг/л). Здесь грязевулканические воды разгружаются в русле пересохшего ручья (вероятно, сезонного), где создаются благоприятные условия для их упаривания. Поэтому вода из небольшого озера характеризовалась высокими (до 1100 мг/л) концентрациями бора (см. табл. 1, проба Кг-17-6-1). Отборы проб воды в 2020 и 2023 гг. здесь производились непосредственно из мест активного выделения газа. Они показали более низкие концентрации бора. Очевидно, эти значения (546 и 560 мг/л) более корректно характеризуют концентрацию бора в водах Королёвского вулкана.

Надо заметить, что влияние поверхностных процессов испарения и/или растворения ранее осажденных солей, обеспечивающих рост концентрации бора и других элементов в водах, отмечается и на других вулканах Керченско-Таманской области. Почти всегда при наличии на вулкане нескольких сальз более высокие концентрации бора фиксировались в сальзах с самым слабым выделением газа и воды, часто бессточных, а также в сальзах, располагающихся у подножий вулканов, куда стекала вода из других сальз, смывающая выпоты солей. Поэтому к высоким концентрациям бора (>600–700 мг/л) в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области необходимо относиться критично.

Таким образом, с учетом этих наблюдений, максимальное значение [В] для грязевулканических вод вулканов Керченско-Таманской области, неискаженных поверхностными процессами, может быть принято значение ~560 мг/л. Опираясь на эти выводы оценка средней концентрации бора, сделанная по данным опробования 35 вулканов в 2023 г. (с учетом удаления повторов и завышенных за счет испарения значений), составляет 258 мг/л.

Сопоставление концентраций бора с концентрациями других компонентов вод не обнаруживает, в частности, корреляции с содержанием в них хлорид-иона. При этом наблюдается хорошо выраженная обратная взаимосвязь [В] со значениями Cl/V-коэффициента (рис. 5). Она показывает, что сильные вариации значений Cl/V в грязевулканических водах обусловлены привносом бора из независимого источника и, в целом, не связаны с процессами эвапоритизации воды или растворения соленосных отложений, содержащих бораты Na.

Вместе с тем, часто оказывается, что воды с высокими концентрациями иона HCO_3^- содержат и самые высокие концентрации В. Аналогичные тенденции выявляются и для взаимоотношений [В] с концентрациями Li, K, Rb, Cs, Sr и Ba.

Также, обнаруживается хорошо выраженная прямая корреляция концентраций бора с величинами $\delta^{18}\text{O}$ в воде (рис. 6).

Таким образом, самые богатые бором воды характеризуются максимальными значениями $\delta^{18}\text{O}$, часто содержат высокие концентрации HCO_3^- , щелочных и отдельных щелочноземельных (Sr и Ba) металлов.

Ранее было показано [Лаврушин и др., 2005, 2021], что грязевулканические воды отличаются от атмосферных довольно специфическими изотопными характеристиками O и H: от -0.4 до $+14.5\text{‰}$ и от -29 до $+1\text{‰}$ соответственно. При этом на диаграмме $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ [Лаврушин и др., 2021, рис. 7] они формируют два тренда, не совпадающих с глобальной линией метеорных вод. Один из них отражает процесс испарения грязевулканической воды на поверхности земли. Этот тренд по наклону ближе к линии метеорных вод. Второй — более пологий. С учетом различий в оценках пластовых температур для разных грязевулканических водопроявлений, последний тренд может быть объяснен температурно-зависимыми процессами преобразования главных минералов глин (смектита и иллита) [Дубинина и др., 2004; Лаврушин и др., 2005].

Соответственно, обнаруживается и зависимость концентраций бора в воде от расчетных значений пластовых температур, выполненных по Mg–Li гидрохимическому геотермометру (рис. 7). Полученное значение коэффициента парной корреляции ($R = 0.6617$) значимо при 0.01% уровне доверительной вероятности ($R_{\text{крит}} = 0.4187$ для $n = 38$).

Изотопный состав бора ($\delta^{11}\text{B}$) грязевулканических вод изменяется от $+8.3$ до $+54.7\text{‰}$ (см. табл. 1), составляя в среднем для 20 вулканов $+21\text{‰}$ (при расчете среднего повторные измерения $\delta^{11}\text{B}$ не учитывались).

Сопоставление определений $\delta^{11}\text{B}$ в пробах воды, отобранных на одних и тех же вулканах в 2017 и 2023 гг. и проанализированных в разных лабораториях, показывает хорошую воспроизводимость результатов. Диапазон вариаций $\delta^{11}\text{B}$ в пределах одного вулкана укладывается в $\pm 1.3\text{‰}$ (см. табл. 1), что соотносится с точностью этого вида определений. При этом значения $\delta^{11}\text{B}$, полученные в пробах воды, которые были отобраны

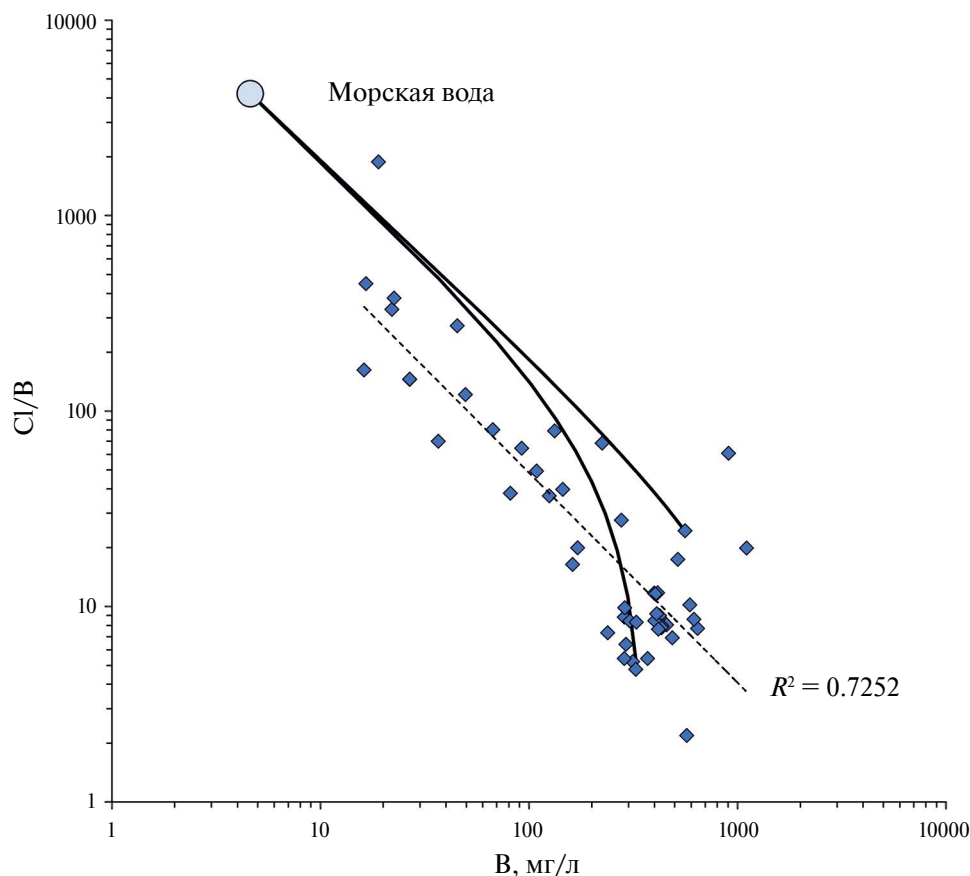


Рис. 5. Соотношение концентрации бора и значений B/Cl -коэффициента в грязевулканических водах Керченско-Таманской области.

Сплошные линии отображают линии смешения морской ($Cl = 19.35$ г/л, $B = 4.5$ мг/л) и грязевулканических вод, обогащенных дегидратационными водами. Для расчета линий смешения взяты два конечных состава дегидратационных вод: $Cl = 1.55$ г/л, $B = 330$ мг/л и $Cl = 13.6$ г/л, $B = 560$ мг/л, характеризующих крайние значения концентраций Cl и B для неизменных поверхностными процессами грязевулканических вод, сильно обогащенных бором); пунктирная — линия тренда для общей выборки грязевулканических вод.

одновременно из разных сальз вулканов Ольденбургского (3 пробы) и Большой Тарханский (2 пробы), с учетом погрешности анализа практически не различаются (см. табл. 1). Это указывает на постоянство изотопного состава бора в воде, по крайней мере, в наиболее активных вулканах Булганакской группы Керченского полуострова.

Максимальная величина $\delta^{11}B$, превышающая даже значение в морской воде (+39.5‰ [Spivack, Edmond, 1987a]), отмечена в воде Солдатско-Слободского вулкана. Природа этой аномалии нам не ясна. Можно предположить, что она обусловлена влиянием каких-то процессов, происходящих на земной поверхности, и не соответствует первичному изотопному составу бора в водах этого вулкана. Известно, например, что в водах солеродных бассейнов значения $\delta^{11}B$ могут достигать +66.7‰ [Vengosh et al., 2000]. Поэтому

наблюдаемая аномалия может указывать на взаимодействие исследуемых вод с какими-то солеродными отложениями. Однако стоит также отметить, что Солдатско-Слободской вулкан находится в черте города, всего в 1–1.5 км от морского порта. Соответственно, высокое значение $\delta^{11}B$ здесь может иметь и техногенную природу. Впрочем, на диаграммах $[B]-\delta^{11}B-\delta^{18}O-T(Mg-Li)$ (см. рис. 2, 6, 7) фигуративные точки, характеризующие воды этого вулкана, не отделяются от общих зависимостей, выявленных для грязевулканических вод Керченско-Таманской области. Поэтому нельзя исключить в этом случае и влияние десорбции бора из обменного комплекса глин.

Бликие к морским значения $\delta^{11}B$, находящиеся в диапазоне от +32.1 до +39.9‰, отмечены в вулканах Курчанский, Гнилая Сопка, Владиславовский и Тобечик.

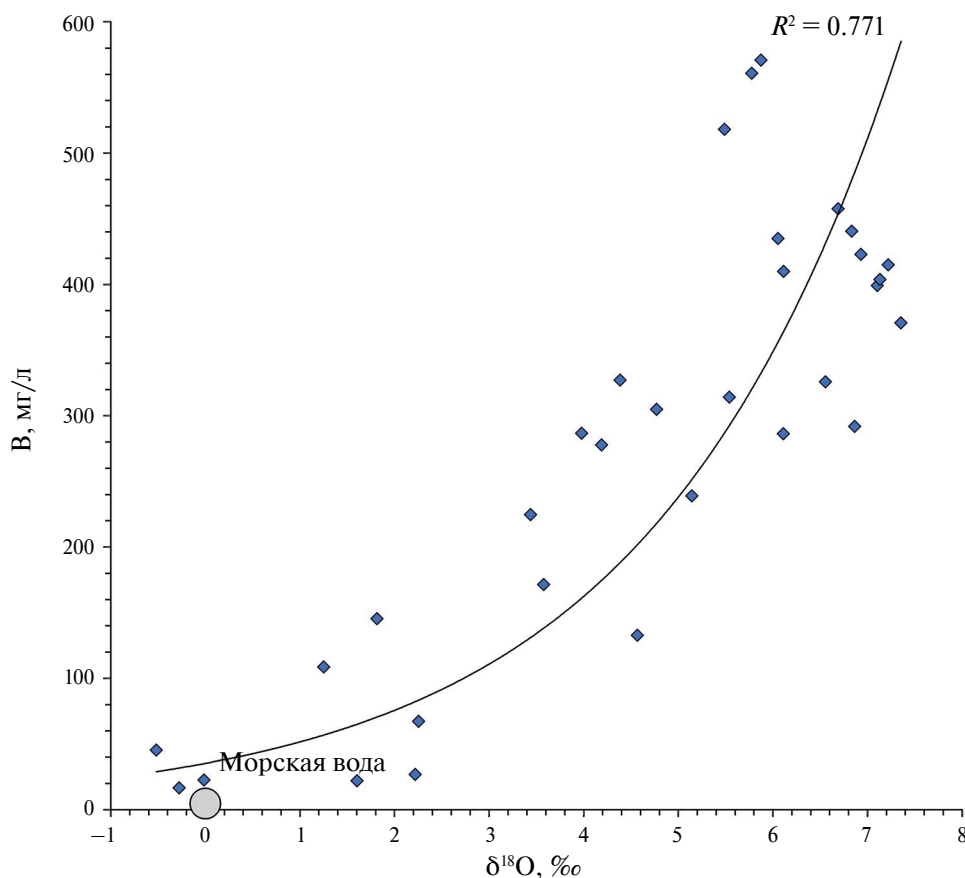


Рис. 6. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}$ и концентраций бора в грязевулканических водах Керченско-Таманской области (по данным опробования 2023 г.). Линией показана корреляционная взаимосвязь параметров.

Минимальными значениями $\delta^{11}\text{B}$ (+8.3...+14‰) характеризуются воды вулканов: Корольевский, Большой Тарханский, Ольденбургского, Центральное озеро Булганакской группы, Андрусова и Шуго. Воды этой группы вулканов отличаются самыми высокими концентрациями бора и наиболее высокими величинами Mg–Li-температур (см. табл. 1).

Соотношение $\delta^{11}\text{B}$ в воде с другими характеристиками грязевулканических вод. Значения $\delta^{11}\text{B}$ в водной фазе коррелируются с ростом пластовых Mg–Li-температур (рис. 8). При этом с ростом температур существенно возрастает и концентрация этого элемента в воде (см. рис. 7).

Сопоставление значений $\delta^{11}\text{B}$ с [B] показывает хорошо выраженную обратную зависимость (см. рис. 2). Следовательно, рост общей концентрации бора в грязевулканических водах преимущественно обеспечивается за счет поступления бора с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$, и этот процесс совпадает с ростом пластовых температур.

На рис. 8 также видно, что при температурах менее 100°C разброс значений $\delta^{11}\text{B}$ достигает 10–16‰. При более высоких температурах ($T(\text{Mg–Li}) > 100^\circ\text{C}$) диапазон вариаций $\delta^{11}\text{B}$ резко сокращается, не превышая ~4‰. Таким образом, в “высокотемпературных” водах значения $\delta^{11}\text{B}$ стабилизируются. Очевидно, на этом температурном рубеже завершается эволюция изотопного состава бора морской воды, захороненной в толще осадочных пород.

Аналогичные закономерности можно увидеть и на диаграммах $\delta^{11}\text{B}$ – $\delta^{18}\text{O}$ и [B]– $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 6, рис. 9). Сокращение диапазона вариаций значений $\delta^{11}\text{B}$ наблюдается при величинах $\delta^{18}\text{O} > +8‰$.

Изотопный состав бора в пресных водах Керченско-Таманской области охарактеризован двумя пробами, отобранными из систем питьевого водоснабжения на Керченском и Таманском полуостровах. В них $\delta^{11}\text{B}$ имеют близкие значения +14.0 и +13.7‰ соответственно (см. рис. 1, табл. 1).

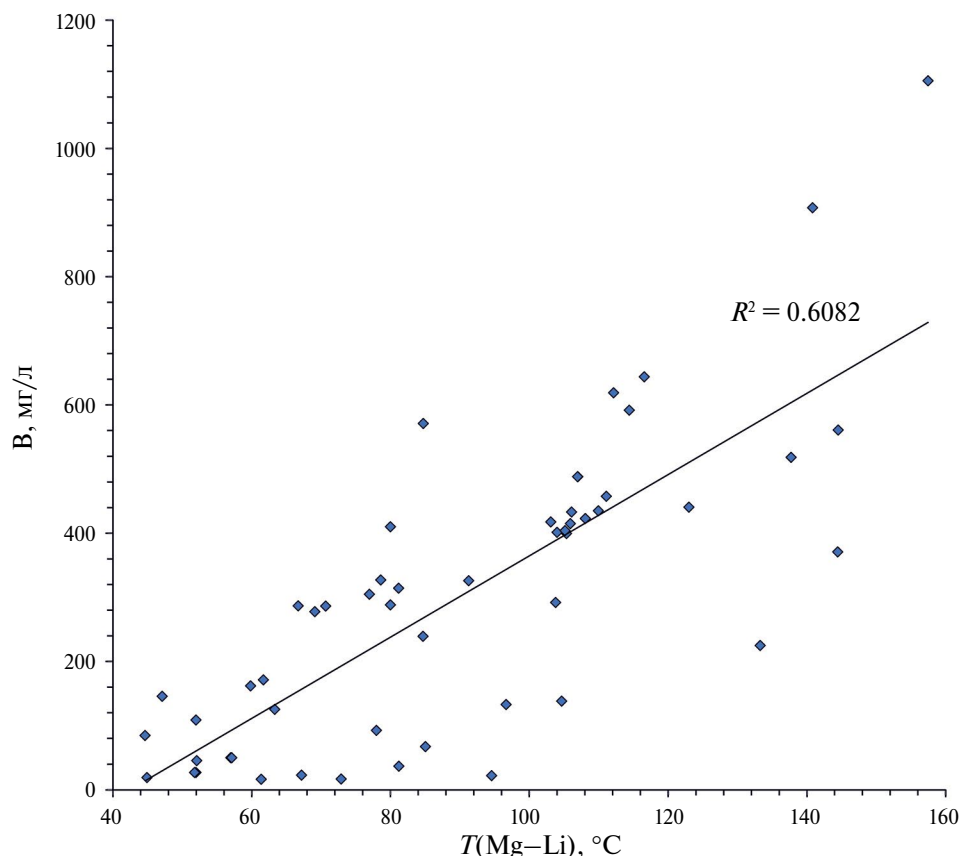


Рис. 7. Зависимость концентраций бора от температур формирования солевого состава грязевулканических вод Керченско-Таманской области, рассчитанных по Mg–Li гидрохимическому геотермометру [Kharaka, Mariner, 1989].

Надо заметить, что состав этих вод отличается от грязевулканических низкими концентрациями [B] и значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ (см. табл. 1). Такие же или еще более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ (до -14.6 и -107‰ соответственно) встречались нам и ранее в водах неглубоких скважин на Керченском полуострове, пробуренных на пресную воду (см. электронное Приложение к работе [Лаврушин и др., 2022]). Следует отметить, что воды с подобными низкими значениями ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ до -17.7 и -130‰ соответственно) вообще характерны для пресных водоносных горизонтов неогенового возраста, вскрываемых скважинами в Азово-Кубанском артезианском бассейне [Соколовский и др., 2007]. Их возраст по радиоуглеродному датированию оценивался в 24.3–34.7 тыс. лет [Соколовский и др., 2007]. Таким образом, это достаточно древние воды, сформировавшиеся в холодные климатические периоды четвертичного времени. По своим изотопным характеристикам они также сильно отличаются и от современных поверхностных вод Керченско-Таманской области [Лаврушин и др.,

2022]. В настоящее время такие изотопные характеристики встречаются только в водах рек, пресных родников и углекислых минеральных источников высокогорных районов Большого Кавказа (район вулкана Эльбрус), имеющих ледниковое питание [Aydarkozhina et al., 2024].

В целом несмотря на то, что эти пробы характеризуют разные по возрасту пресноводные горизонты, значения $\delta^{11}\text{B}$ в них практически не различаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из представленных выше результатов видно, что концентрации бора и значения $\delta^{11}\text{B}$ в грязевулканических водах Керченско-Таманской области коррелируются с пластовыми температурами (см. рис. 7, 8). Таким образом, все их вариации можно связать с температурной (вертикальной) эволюцией борной минерализации поровых вод. Наблюдаемый диапазон пластовых температур ($\sim 40\text{--}140^\circ\text{C}$) обусловлен разными глубинами залегания грязевулканических резервуаров,

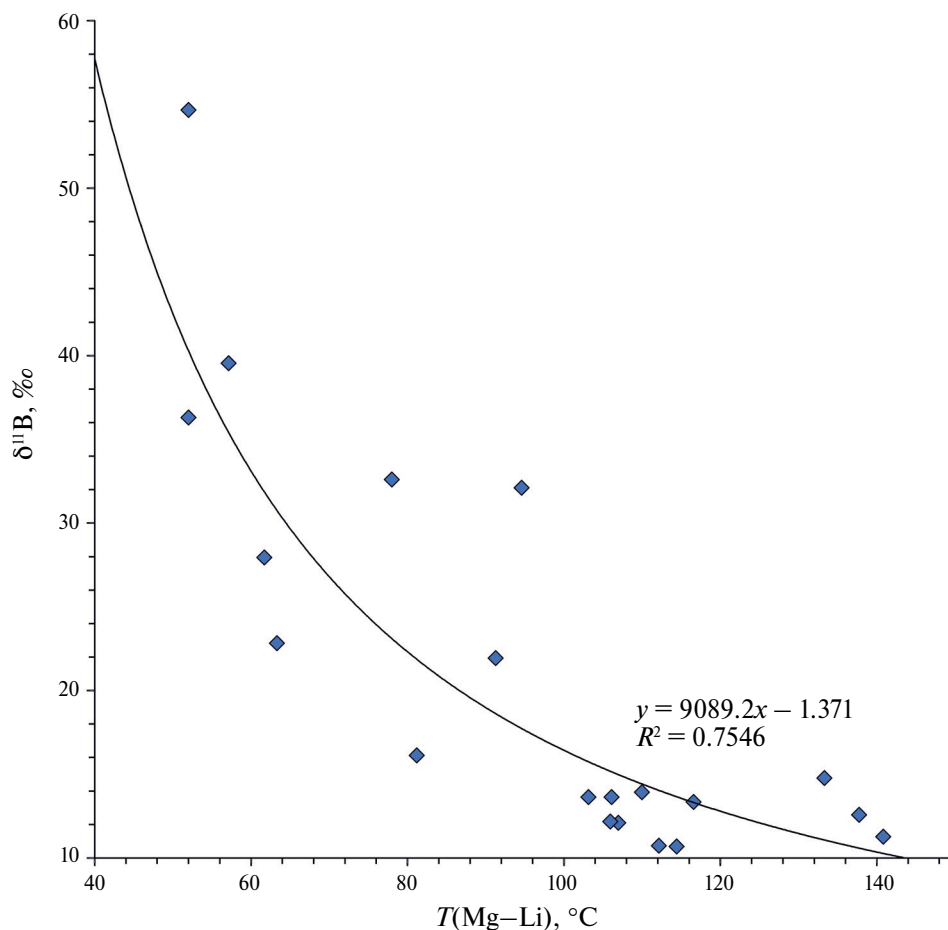


Рис. 8. Зависимость значений $\delta^{11}\text{B}$ от расчетных значений пластовых температур (Mg–Li), рассчитанных для грязе-вулканических вод Керченско-Таманской области. Линией показана корреляционная зависимость параметров.

которые по нашим оценкам здесь находятся примерно в интервале 1–3.5 км [Ершов, Левин, 2016; Sokol et al., 2019; Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2003, 2021]. Эволюция борной минерализации выражается в росте концентрации бора и снижении значений $\delta^{11}\text{B}$ с увеличением температуры – глубины залегания питающих вулканы слоев. Судя по низким концентрациям В и высоким значениям $\delta^{11}\text{B}$, наблюдаемым в самых “низкотемпературных” водах, исходные геохимические характеристики бора седиментационных вод на момент их захоронения были близки к наблюдаемым в морской воде: $[\text{B}] = 4.5 \text{ мг/л}$ и $\delta^{11}\text{B} = +39.5\text{‰}$.

Дополнительную информацию об условиях формирования солевого состава грязевулканических вод дает анализ соотношения В и Cl (рис. 10). На рисунке видно, что все фигуративные точки группируются в поле вод областей аномально-высоких пластовых давлений

(АВПД). Это, в общем, соответствует представлениям о механизмах формирования грязевулканических систем, которые обусловлены сочетанием нефтегазоносности и стрессовых тангенциальных нагрузок [Korpf et al., 1998]. Такие условия обеспечивают возникновение зон АВПД в пачках глинистых отложений. Формированию АВПД способствует и процесс иллитизации смектита, который приводит к увеличению пористости глинистых толщ, в результате чего часть литостатического давления передается на поровые флюиды [Холодов, 1983, 2002].

Таким образом, распределение точек на диаграмме В–Cl в поле вод АВПД можно трактовать как тренд, отражающий постепенную эволюцию состава древних седиментационных вод в направлении грязевулканических вод с низким содержанием Cl и высоким В. Этот вывод подтверждается тем, что воды вулканов, фигуративные точки которых располагаются ближе всего к точке

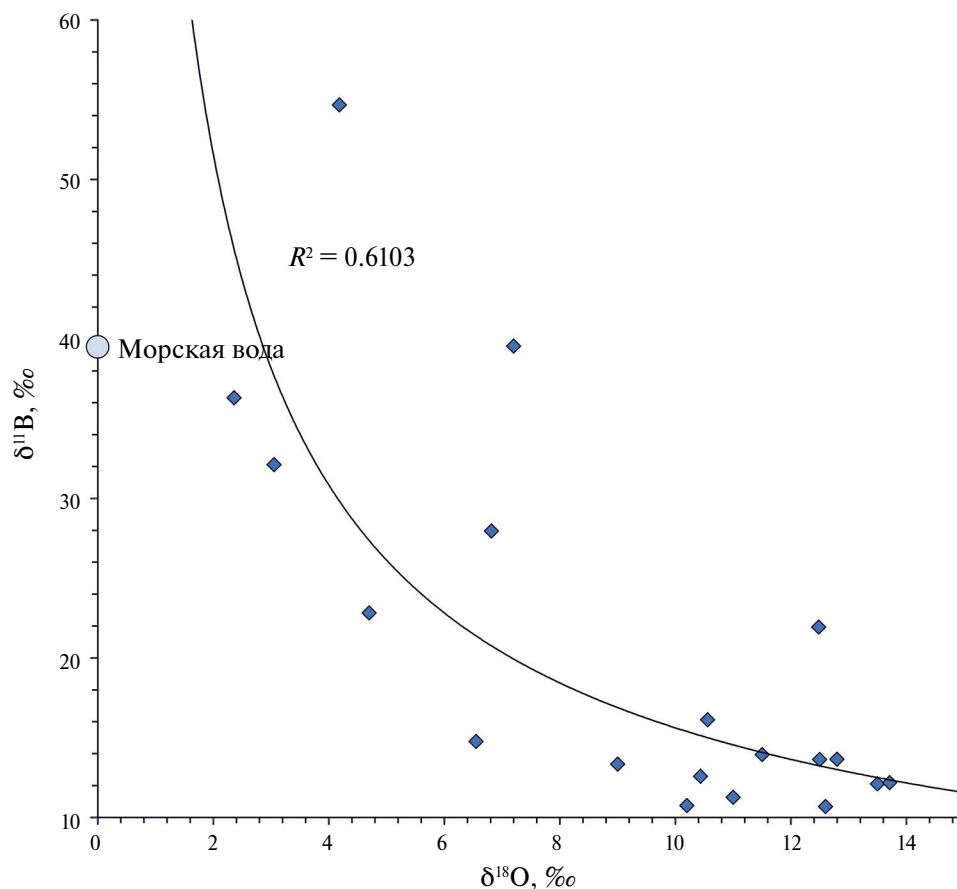


Рис. 9. Значения $\delta^{11}\text{B}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах Керченско-Таманской области. Линией показана корреляционная зависимость параметров.

океанической воды, характеризуются самыми низкими концентрациями бора, минимальными значениями Mg–Li-температур и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O (см. рис. 6, 7).

Корреляции значений [B] и $\delta^{11}\text{B}$ со значениями $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах (см. рис. 6, 9) показывают, что изменение характеристик борной минерализации с ростом температуры также сопровождается и обогащением вод тяжелым изотопом кислорода (^{18}O). Ранее было показано, что наблюдаемые в грязевулканических водах вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ могут быть объяснены процессами иллитизации смектита, при которых воды, в первую очередь, сильно обогащаются ^{18}O [Лаврушин и др., 2005].

Иллитизация смектита начинается при температурах 40–50°C и завершается при ~200°C [Colten-Bradley, 1987; Дриц, Коссовская, 1990]. Наиболее интенсивно она протекает при ~120°C. Таким образом, оценки пластовых температур формирования вод исследуемых нами вулканов соответствуют диапазону от самой ранней

и до самой активной стадии перехода смектита в иллит.

Действительно, проведенные ранее исследования минерального состава глинистых фракций [Лаврушин и др., 2003; Kopf et al., 2003; Sokol et al., 2018, 2019 и др.], выделенных из глинистой пульпы грязевых вулканов Керченско-Таманской области, показали, что для них характерны значительные вариации соотношений минеральных фаз слоистых силикатов: смектита, смешанослойных образований иллит-смектит, иллита и др. Причем доля иллита ожидаемо возрастает в выбросах самых “высокотемпературных” ($T(\text{Mg-Li}) > 100^\circ\text{C}$) грязевых вулканов — таких как вулканы Булганакской группы, Шуго, Гладковский и др. В вулканах с более низкими температурами флюидогенерации (40–100°C) высока доля смектита и смешанослойных минералов иллит-смектит. Было показано [Sokol et al., 2019], что на температурной границе ~100°C полнота протекания реакции иллитизации смектита достигает максимума и составляет не менее 50% от исходного содержания смектита.

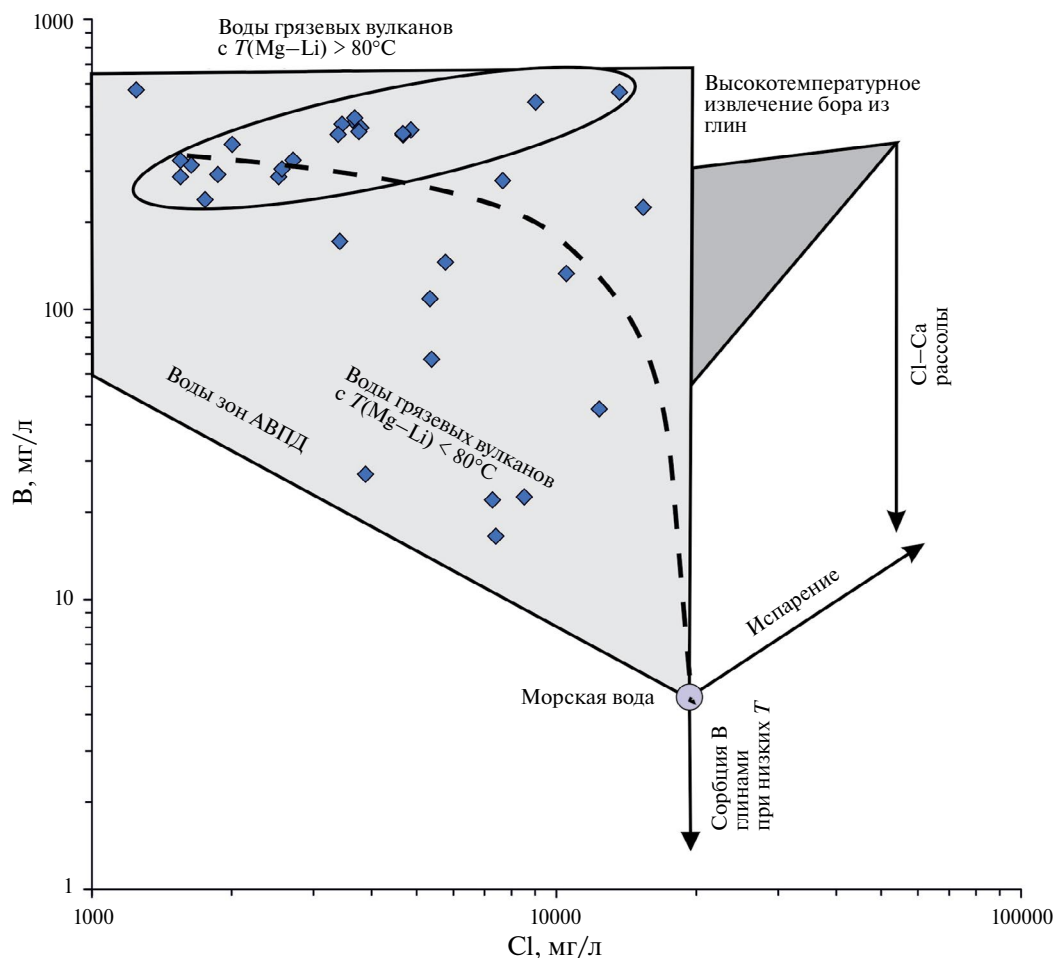


Рис. 10. Соотношение концентраций бора и хлорид-иона в грязевулканических водах Керченско-Таманской области. Поля вод различного типа даны по [Boschetti, 2011] с изменениями; овалом околнурены точки грязевых вулканов со значениями $T(\text{Mg-Li})$ пластовых температур $>80^\circ\text{C}$; пунктиром показана теоретическая линия смешения морской воды с грязевулканической водой с высокой концентрацией бора (330 мг/л) и минимальной концентрацией хлорид-иона (1.55 г/л).

При исследовании грязевулканических систем в других регионах было показано [Kopf, Deyhle, 2002, 2005; Saffer, Kopf, 2016], что при переходе смектита в иллит реализуется ряд геохимических процессов, сильно влияющих как на водный, так и солевой баланс поровых вод, в том числе, на изотопные характеристики О, Н и В в воде.

При взаимодействии поровых вод с глинистыми минералами наблюдается сильное фракционирование изотопов бора. При этом минеральная фаза обогащается его легким изотопом, в результате чего значения $\delta^{11}\text{B}$ в глинах оказываются существенно ниже, чем в морской воде. Значения $\delta^{11}\text{B}$ в глинистых отложениях зависят от их минерального состава и геохимических особенностей первичного породного субстрата, продуктами изменения/выветривания которого являются слоистые силикаты [Ishikawa, Nakamura, 1993;

You et al., 1995; Palmer, Swihart, 1996; Palmer, 2017; Chen et al., 2020]. В морских пелагических илах, обогащенных смектитом, $\delta^{11}\text{B}$ варьирует от +2.3 до +9.2‰. В осадках же, сносимых с континента, где в глинистой фракции доминирует иллит, величина $\delta^{11}\text{B}$ меняется в диапазоне –13...–8‰.

Преобразование глинистых пород в эпигенезе сопровождается преимущественным удалением ^{11}B из глин и его переходом в поровые воды [You et al., 1995]. Однако поскольку изначально бор, присутствующий в глинах, имеет более низкие значения $\delta^{11}\text{B}$, чем в седиментационной воде морского генезиса, то его выделение приводит к снижению значений $\delta^{11}\text{B}$ в поровых водах. Поэтому с ростом температуры значения $\delta^{11}\text{B}$ в глинах снижаются, а разница между величинами $\delta^{11}\text{B}$ в воде и глинистом осадке сокращается [You et al., 1995, 1996; Williams et al., 2001a, 2001b].

Наши исследования показали, что рост концентрации бора в воде сопровождается снижением значений $\delta^{11}\text{B}$ (см. рис. 2). Это согласуется с моделью выделения этого элемента из глинистых минералов при переходе смектита в иллит [You et al., 1995, 1996; Williams et al., 2001a, 2001b; Saffer, Kopf, 2016; Chen et al., 2020]. Этот процесс является температурно-зависимым (см. рис. 7, 8). На диаграмме $T(\text{Mg-Li}) - \delta^{11}\text{B}$ также видно (см. рис. 8), что при температурах более 100°C процесс снижения значений $\delta^{11}\text{B}$ практически прекращается и стабилизируется в области значений $\delta^{11}\text{B} = +10...+12\text{‰}$. Хотя при дальнейшем росте температуры концентрация бора продолжает увеличиваться (см. рис. 7). Мы предполагаем, что именно “смектитовый” бор, выделяющийся в поровые воды, и определяет в них значения $\delta^{11}\text{B}$.

Отмеченная нами для вулканов Таманского полуострова прямая зависимость между значениями $\delta^{11}\text{B}$ в воде и глине (см. рис. 3), очевидно, подчеркивает наличие изотопного равновесия по бору в системе “вода–глина”. Разница между измеренными значениями $\delta^{11}\text{B}$ в глине и в воде ($\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_{\text{вода}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{глина}}$) укладывается в интервал значений — от -25.60 до -20.46‰ (см. табл. 1), обратно коррелируя с величинами $\delta^{11}\text{B}$ в воде и глине. Если считать, что значение $\delta^{11}\text{B}$ в воде для вулкана Шапурский немного завышено (см. рис. 3, его фигуративная точка находится у границы доверительного интервала) и его не учитывать, то значение нижнего интервала $\Delta^{11}\text{B}$ будет выше (-23.14‰ , вулкан Гнилая Сопка).

Экспериментальными работами было показано [Williams et al., 2001a, 2001b и др.], что значения $\Delta^{11}\text{B}$ чувствительны к температуре. Действительно, сопоставление температур воды, рассчитанных по гидрохимическому Mg-Li -геотермометру, и значений $\Delta^{11}\text{B}$ выявляет корреляционные зависимости (рис. 11). Существование этих зависимостей свидетельствует о том, что в большинстве случаев изотопное равновесие по бору между водной и глинистой фазами устанавливается не на земной поверхности (при одинаковой температуре), а в толще осадков (на разных глубинах).

Вместе с тем, на рисунке также видно, что, со снижением температуры до 80°C и ниже, для фигуративных точек, построенных по расчетным данным (группа 2), диапазон значений $\Delta^{11}\text{B}$ существенно возрастает. Наиболее заметно

отклоняются от тренда (А) на рис. 10 фигуративные точки вулканов: Чонгеленский (Тобечик) (19), Солдатско-Слободской (18), Курчанский (12), Владиславовский (21) и Шапурский (7). Большинство их находится на Керченском полуострове (за исключением вулканов Шапурский и Курчанский). Для всех этих вулканов также характерны высокие значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде $> +30\text{‰}$ (см. табл. 1). Мы предполагаем, что это может указывать на отсутствие в некоторых случаях для верхней (низкотемпературной) части геологического разреза равновесия по изотопному составу бора с бором, входящим в состав глинистых минералов. По-видимому, здесь на значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде, помимо глин, могут влиять какие-то местные особенности геологического строения осадочной толщи Керченского полуострова. Поэтому предложенный нами для отдельных вулканов Таманского полуострова метод оценки значений $\delta^{11}\text{B}$ в воде, вероятно, применим не для всех низкотемпературных вулканов Керченского полуострова. Для решения этого вопроса было бы целесообразно выполнить дополнительные измерения значений $\delta^{11}\text{B}$ в глине.

Отдельного обсуждения заслуживает роль дегидратационных вод в формировании геохимических особенностей борной минерализации. Предполагается [Fitts, Brown, 1999; Kopf, Deyhle, 2002, 2005; Saffer, Kopf, 2016; Лаврушин и др., 2005], что процесс иллитизации смектита может сопровождаться выделением в поровое пространство пород значительных объемов физически- и химически-связанных в смектите вод (дегидратационных). Это, в первую очередь, должно проявляться в снижении концентраций хлорид-иона и в росте значений $\delta^{18}\text{O}$ в пластовых водах.

Такие тенденции ранее были отмечены для вод Керченско-Таманской области [Лаврушин и др., 2021]. Было показано, что грязевулканические воды с самыми высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до $+14\text{‰}$) отличались минимальными концентрациями хлорид-иона (до ~ 2 г/л). По нашим оценкам, доля дегидратационных вод в этом случае может составлять около 80% общего объема воды [Sokol et al., 2019, Лаврушин и др., 2021]. Казалось бы, в таком случае должны обнаруживаться корреляции $[\text{B}]$ и $\delta^{11}\text{B}$ не только с $\delta^{18}\text{O}$, но и с $[\text{Cl}^-]$. Однако корреляция с $[\text{Cl}^-]$ для всей выборки значений $[\text{B}]$ и $\delta^{11}\text{B}$ отсутствует.

На диаграмме $[\text{Cl}^-] - \delta^{11}\text{B}$ (рис. 12) видно, что фигуративные точки вулканов разделяются на две

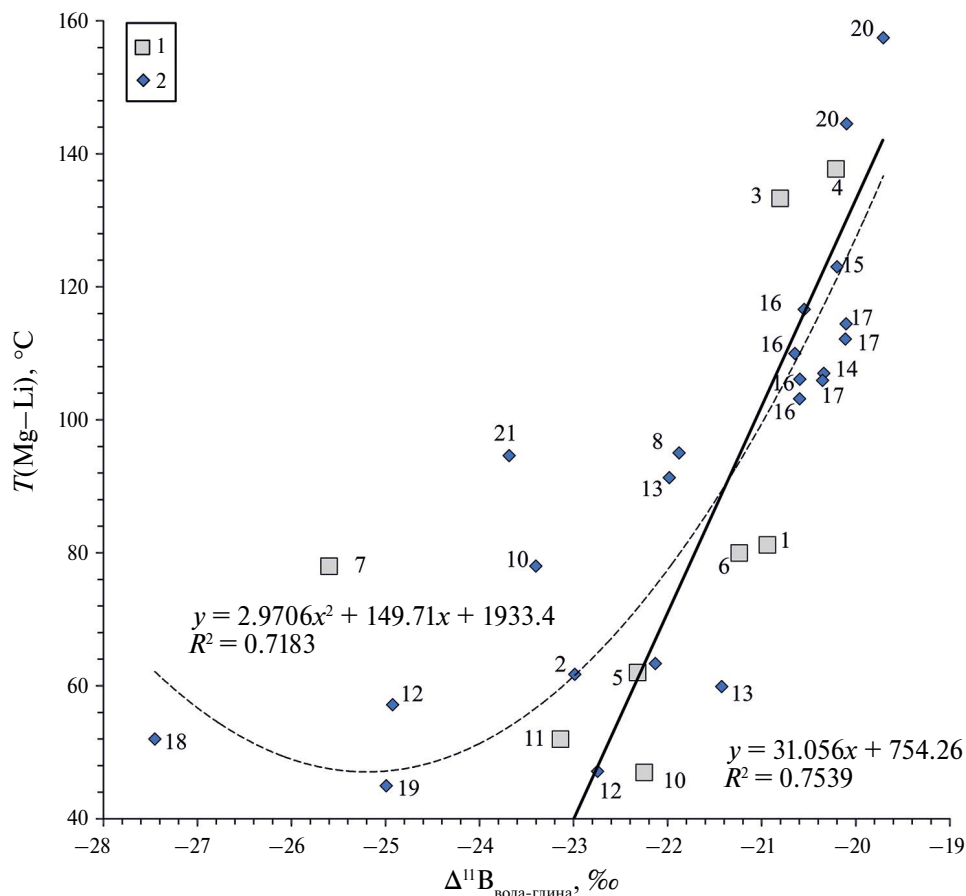


Рис. 11. Взаимосвязь значений $\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_{\text{глина}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{вода}}$ и температур формирования солевого состава воды, оцененных по Mg–Li-гидрохимическому геотермометру.

1 – значения $\Delta^{11}\text{B}$, рассчитанные по данным измерения $\delta^{11}\text{B}$ в воде (см. табл. 1) и в глине по [Korff et al., 2003] для вулканов Таманского полуострова; 2 – расчетные значения $\Delta^{11}\text{B}$ для вулканов Таманского и Керченского полуостровов, полученные, исходя из измеренных значений $\delta^{11}\text{B}$ в воде и рассчитанных значений $\delta^{11}\text{B}$ в глине – по уравнению $\delta^{11}\text{B}_{\text{глина}} = (\delta^{11}\text{B}_{\text{вода}} - 21.992)/1.2006$ (см. рис. 3). Линиями обозначены тренды: сплошная линия – для вулканов Таманского полуострова, где имелись данные по $\delta^{11}\text{B}$ в глине (точка 7 в расчете уравнения не учитывалась); пунктирная линия – для вулканов Таманского и Керченского полуостровов по рассчитанным значениям $\delta^{11}\text{B}_{\text{глина}}$. Цифры около точек соответствуют номерам вулканов (см. первый столбец в табл. 1 и рис. 1).

группы. Вулканы первой группы характеризуются самыми низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ (от +8.3 до +16.1‰) в воде, и вариации этих значений никак не связаны с концентрацией хлорид-иона. Для вулканов с более высокими значениями $\delta^{11}\text{B}$ (от +21.9 до +39.5‰) такая зависимость может быть выявлена.

Также обращает внимание тот факт, что в некоторых “высокотемпературных” водах (с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$) отмечены высокие концентрации $[\text{Cl}^-]$ от 9 до 22 г/л (вулканы Шуго, Гладковский, Королёвский). Они даже оказались выше концентраций хлорид-иона, наблюдаемых во второй – “низкотемпературной” группе вулканов, для которой характерны более высокие значения $\delta^{11}\text{B}$. Нельзя исключить, что это является

признаком подмешивания каких-то посторонних рассольных вод, возможно, из подстилающих майкопскую серию меловых отложений. Например, для вулкана Гладковский – такая возможность очевидна (см. табл. 1). Это единственный вулкан, воды которого относятся к Cl–Ca–Na типу и содержат очень низкие концентрации иона HCO_3^- , что указывает на их поступление из более глубоких горизонтов.

Таким образом, выделение дегидратационных вод из глинистых минералов не оказывает заметного влияния на изотопные характеристики бора в воде. Некоторые признаки такого влияния заметны только для вод с высокими значениями $\delta^{11}\text{B}$, т.е. для группы “низкотемпературных” вод (см. рис. 8).

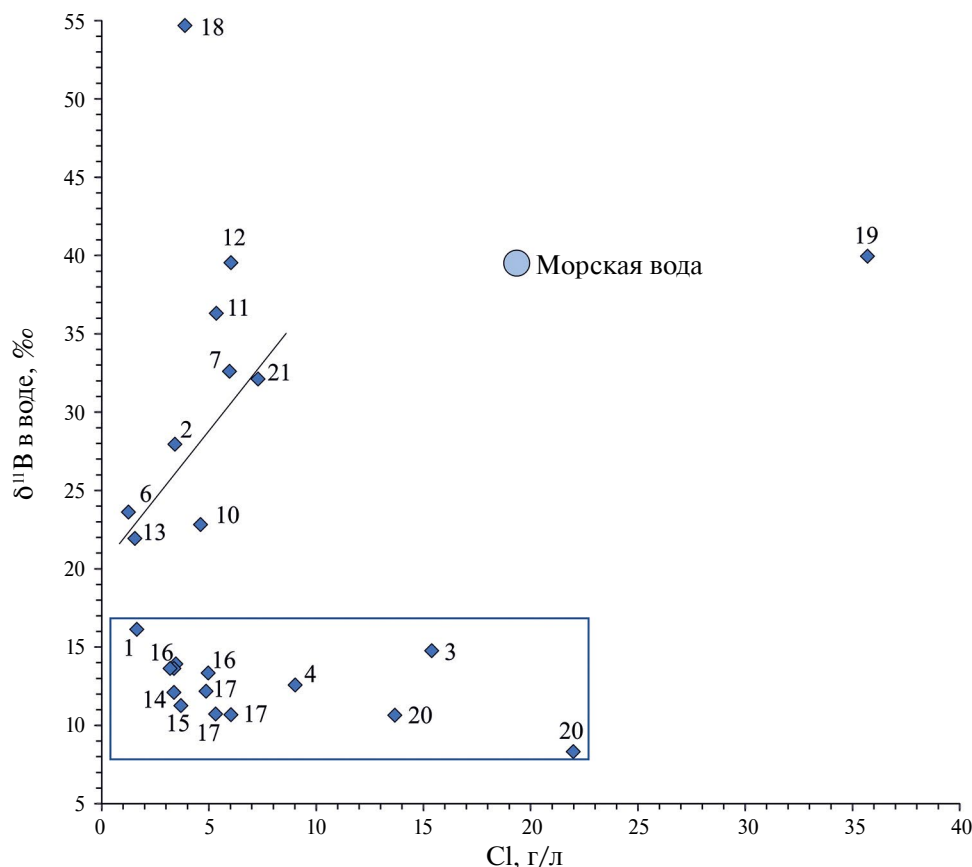


Рис. 12. Соотношение концентраций хлорид-иона и значений $\delta^{11}\text{В}$ в воде грязевых вулканов Керченско-Таманской области.

В прямоугольный бокс включена группа фигуративных точек с низкими значениями $\delta^{11}\text{В}$, для которых корреляция с $[\text{Cl}^-]$ отсутствует. Линией обозначена предполагаемая зависимость группы фигуративных точек с высокими значениями $\delta^{11}\text{В}$ от $[\text{Cl}^-]$.

Влияние на борную минерализацию процессов взаимодействия “низкотемпературных” и “высокотемпературных” грязевулканических вод с водами другого генезиса

Отдельного рассмотрения заслуживают пробы воды с высокими значениями $\delta^{11}\text{В}$ ($> +20\text{‰}$). Все они относятся к разряду “низкотемпературных” ($< 100^\circ\text{C}$) по оценкам Mg–Li-термометрии. От “высокотемпературных” ($> 100^\circ\text{C}$) они отличаются более низкими концентрациями бора (< 350 мг/л) и значениями $\delta^{18}\text{О}$ ($< +8\text{‰}$), а также повышенными значениями Cl/B-коэффициента (> 100) (см. рис. 5, 7, 8, 9). Мы предполагаем, что они характеризуют самые ранние стадии преобразования солевого состава грязевулканических вод на небольших глубинах 1–2 км. Впрочем, анализ соотношений Cl/B–В (см. рис. 5) для “низкотемпературных” вод не исключает участия в их солевом составе и некоторой доли более молодых (морских) вод.

Анализ соотношений Cl/B и Cl/Br-коэффициентов в воде показывает (рис. 13), что вулканы обследованного региона также разделяются на две группы. Первая объединяет все “высокотемпературные” вулканы, с $T(\text{Mg–Li})$ от 100 до 140°C (Королёвский, Шуго, Гладковский, Карабетовский и все вулканы Булганакской группы), а также некоторые вулканы с $T(\text{Mg–Li}) < 100^\circ\text{C}$ (Еникальский, Цимбалы, Бурашский, Семигорский, Школьный). Для этой группы характерен широкий диапазон вариаций Cl/Br-коэффициента (от 100 до 450) и низкие значения Cl/B (от 2 до 30). Фигуративные точки составов вод вулканов этой группы могут быть аппроксимированы прямой линейной зависимостью (см. рис. 13). Она отражает увеличение концентраций бора и брома (относительно хлорид-иона) при выделении этих элементов из глинистых пород (В и Br) и органики (Br). Более высокие значения Cl/Br-коэффициента ($>> 300$), превышающие его значение в морской воде (289 [Хорн, 1972]),

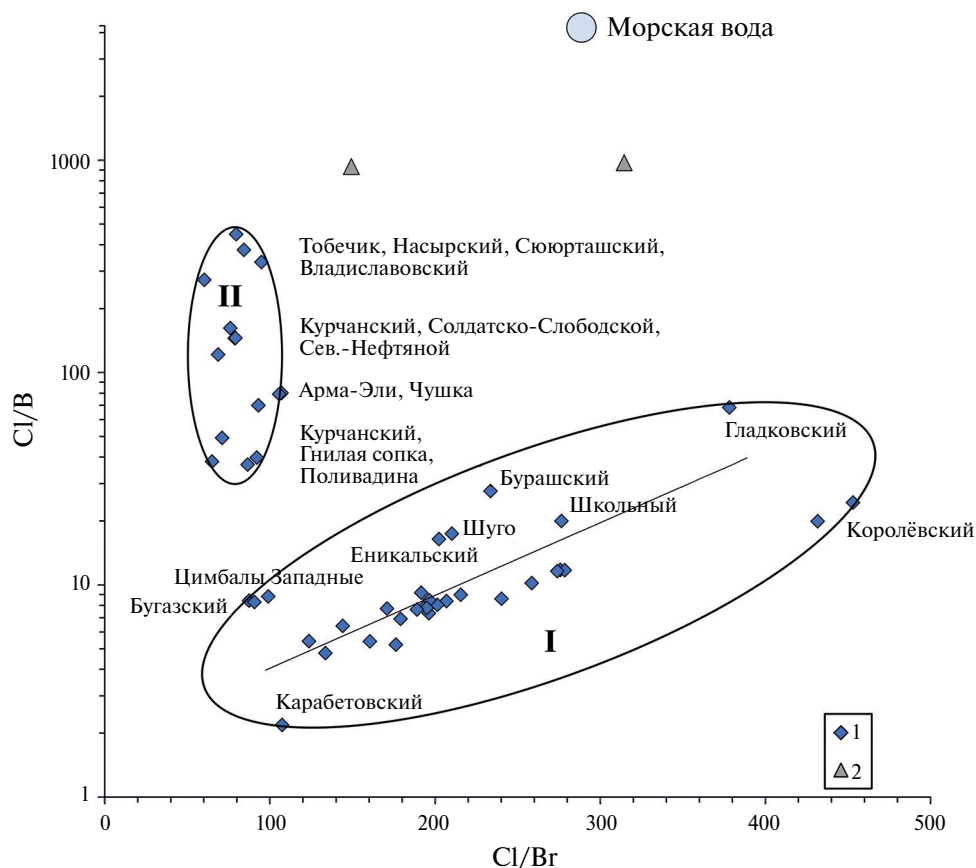


Рис. 13. Значения Cl/V- и Cl/Bg-коэффициентов в водах грязевых вулканов (1) и пресных грунтовых водах (2) Керченско-Таманской области, по [Лаврушин и др., 2021, 2022].

Овалами ограничены различные группы вулканов: I – преимущественно “высокотемпературные” ($T(\text{Mg-Li}) > 100^\circ\text{C}$) и II – “низкотемпературные” ($T(\text{Mg-Li}) < 100^\circ\text{C}$) (пояснения см. в тексте); линией показан тренд для первой группы.

отмечены только в двух вулканах – Королёвский и Гладковский. Они могут указывать на участие в формировании солевого состава вод названных вулканов рассолов, контактирующих с соленосными отложениями. Возможно, эти воды поступают из-под майкопских (меловых) отложений. Особенно наглядно это проявляется в солевом составе вод Гладковского вулкана – единственных в Керченско-Таманской области, которые характеризуются Cl–Na–Ca типом воды.

Вторая группа вод, характеризуется низкими значениями Cl/Bg-коэффициента, изменяющимися в узком диапазоне от 60 до 105 (см. рис. 13). При этом для этих вод типичны более высокие, чем в первой группе, значения Cl/V (от 35 до 450). Вторая группа объединяет очень разнородные по активности вулканы. Однако в сравнении с первой, все они характеризуются более низкими температурами флюидогенерации ($T(\text{Mg-Li}) = 40\ldots 100^\circ\text{C}$). Надо заметить, что именно в эту группу попали вулканы, выделяющие жидкую

нефть (Поливадина, Северный Нефтяной, Чонгеленский (Тобечик) и Насырский). Также в нее вошли крупные вулканы (вулканы Гнилая Сопка и Курчанский), но изливающие самые “низкотемпературные” воды.

Мы предполагаем, что наблюдаемые для выделенных групп различия в соотношениях Cl/V- и Cl/Bg-коэффициентов, вероятнее всего, отражают расположение “корней” вулканов в отложениях разного возраста. Ранее было показано [Sokol et al., 2019], что содержание бора в глинах верхнего майкопа почти в четыре раза ниже, чем в глинах среднего. Очевидно, такие различия в концентрациях бора в водовмещающих породах наряду с температурой и процессом перекристаллизации смектита в иллит также могут оказывать влияние на динамику изменения борной минерализации в геологическом разрезе Западно-Кубанского прогиба.

Также следует отметить еще одну особенность вулканов второй группы. Те из них, в водах

которых значения Cl/B -коэффициента меняются в диапазоне 300–450, располагаются на берегу отшнурованного морского лимана (Тобечик) или берегах небольших соленых озер (Насырский и Владиславовский). В этих водоемах в летнее время происходит активная садка солей. Данная особенность локализации построек не позволяет полностью исключить возможность влияния соленосных отложений этих лиманов или озер на геохимические характеристики вод соседствующих с ними вулканов.

Это влияние, казалось бы, могло оказывать воздействие на изотопные характеристики бора прежде всего “высокотемпературных” грязевулканических вод, поскольку их значения $\delta^{11}B$ (+8.3...+14‰) контрастны значениям бора морских эвапоритов (+39.5‰ и более). Однако существенно изменить изотопную метку “высокотемпературных” грязевулканических вод достаточно трудно из-за высокой концентрации в них бора (более 400 мг/л).

Также в некоторых случаях нельзя полностью исключить подмешивания к грязевулканическим водам пресных грунтовых вод. На основании двух определений значений $\delta^{11}B$ в пресных водах неоген-четвертичных отложений Керченско-Таманской области можно предполагать, что для них типично значение $\sim +14$ ‰. Причем эти воды так же, как и морские, могут в некоторых случаях подвергаться инсоляционному концентрированию. Поэтому концентрация бора в них может быть выше определенной нами (см. табл. 1). Совершенно очевидно, что для “высокотемпературных” вулканов подмешивание таких вод будет сильно влиять на характеристики солевого и изотопного ($\delta^{18}O$ и δ^2H) состава воды. Однако при этом оно практически не скажется на значениях $\delta^{11}B$, т.к. в “высокотемпературных” грязевулканических и поверхностных инфильтрационных водах они близки.

А вот подмешивание грунтовых вод к “низкотемпературным” грязевулканическим водам, характеризующимся более высокими значениями $\delta^{11}B$ (>20‰) и, часто, пониженной концентрацией бора (14...300 мг/л), напротив, может отразиться на значениях $\delta^{11}B$. Такое взаимодействие приведет для грязевулканических вод к снижению исходного значения $\delta^{11}B$ и будет оно тем сильнее, чем ниже концентрация бора в исходной грязевулканической воде.

Например, мы предполагаем, что таким взаимодействием можно объяснить флуктуации $\delta^{11}B$, наблюдаемые в образцах воды из Еникальского

вулкана (см. табл. 1). Здесь проба 2017 г. с более низким значением $\delta^{11}B$ (+18.3‰) характеризуется пониженными значениями $\delta^{18}O$ и δ^2H (–1 и –44‰ соответственно). Другой образец воды, отобранный на этом вулкане в 2023 г., отличается более высокими значениями всех изотопных характеристик: $\delta^{11}B$ (+21.9‰), $\delta^{18}O$ (+12.5‰) и δ^2H (–23‰). Очевидно, что в данном случае должно иметь место смешение грязевулканической воды с более изотопно-легкой (не морской) водой. Последняя, судя по более высокому содержанию хлорид-иона в пробе 2017 г., имела повышенную минерализацию, а также содержала повышенные относительно грязевулканической воды концентрации сульфат- и магний-ионов. Присутствие такой воды в грунтовых горизонтах Керченского полуострова вполне объяснимо и является следствием засушливого климата этого региона.

В целом, для кайнозойской и, возможно, мезозойской частей геологического разреза Керченско-Таманской области отмечен сложный характер вертикального распределения значений $\delta^{11}B$ в водах. В верхней части геологического разреза (неоген-четвертичной) могут встречаться воды с очень контрастными значениями $\delta^{11}B$. Например, в низинах, заполненных соленосными осадками морских лиманов, можно ожидать высокие значения $\delta^{11}B$ на уровне морских (+39.5‰) или выше, что и было обнаружено в грифонах оз. Тобечик. В пресных водоносных горизонтах, содержащих инфильтрационные воды холодного климатического периода, напротив, могут обнаруживаться очень низкие значения $\delta^{11}B$ – около +14‰.

Глубже – в майкопской части разреза, сложенной морскими глинистыми отложениями, наблюдается четко выраженная вертикальная эволюция изотопного состава бора пластовых вод от около морских значений (+39.5‰) до существенно более низких величин +8.3...+13‰. Первые, судя по низким значениям $T(Mg-Li)$ -температур <100°C, типичны для вод вулканов, корни которых локализованы в отложениях верхней и средней частей майкопской серии, на глубинах 1–2 км. Самые низкие значения $\delta^{11}B$ характерны для “высокотемпературных” вод ($T(Mg-Li) > 100^\circ C$) вулканов с более глубоким заложением корней. Их питающие резервуары могут располагаться на глубинах примерно 2–3.5 км в отложениях средней или нижней частей майкопской серии. Главным движущим фактором эволюции изотопных характеристик бора в вертикальном разрезе майкопских отложений, вероятно, является процесс прогрессивной иллитизации смектита.

В большинстве случаев мы не видим признаков изменения изотопных характеристик бора при движении грязевулканических вод из глубинного очага к земной поверхности. Реже есть основания предполагать, что изотопный состав “грязевулканического” бора все же немного изменяется вследствие взаимодействия грязевулканических вод с водами поверхностных водоносных горизонтов или соленосных отложений морских лиманов. Также, в случае разгрузки грязевулканических вод в понижения рельефа, изотопные характеристики “глубинного” бора могут изменяться под воздействием процессов гипергенного минералообразования. Впрочем, влияние этих субповерхностных процессов на изотопные характеристики бора в грязевулканических водах в большинстве случаев незначительное. Они не искажают общую, достаточно согласованную картину соотношения изотопного состава бора с другими геохимическими и температурно-зависимыми характеристиками грязевулканических вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить широкий диапазон вариаций как концентрации бора, так и значений $\delta^{11}\text{B}$ в грязевулканических водах Керченско-Таманской области. Самые высокие концентрации бора являются следствием обогащения грязевулканических вод бором с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$. Корреляции концентраций бора и значений $\delta^{11}\text{B}$ с содержанием хлорид-иона в воде не обнаруживается. Поэтому наблюдаемые вариации геохимических характеристик бора практически не связаны с процессами современного или древнего галогенеза.

Вместе с тем, процесс обогащения вод бором с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$ сопряжен с ростом значений $\delta^{18}\text{O}$ в воде, а также концентраций гидрокарбонат-иона, щелочных и некоторых щелочноземельных (Sr и Ba) металлов. Значения $\delta^{11}\text{B}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O , а также концентрации B, HCO_3^- , Li, K и некоторых других элементов в воде коррелируются с величинами пластовых температур формирования грязевулканических вод (оценены по Mg–Li-гидрохимическому геотермометру). Диапазон этих температур (40–140°C) совпадает с температурным интервалом наиболее активной фазы трансформации смектита в иллит. Поэтому главные тенденции изменения изотопно-геохимических характеристик грязевулканических вод в пределах Керченского и Таманского полуостровов находят удовлетворительное объяснение именно в увязке с этим процессом и коррелируются с полнотой протекания этой реакции,

фиксируемой по данным рентгеноструктурных исследований глинистых минералов [Sokol et al., 2019].

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Для вод Керченско-Таманской области выявленный диапазон вариаций концентраций бора в грязевулканических водах, не затронутых процессами инсоляционного упаривания, составляет от 14 до 550 мг/л. Средняя концентрация бора – 258 мг/л. Упаривание грязевулканических вод на поверхности земли или их взаимодействие с отложениями солей, образующимися на поверхности высохших потоков грязевулканических излияний, может привести к увеличению концентрации бора в воде до 1–1.6 г/л.

2. Значения $\delta^{11}\text{B}$ в грязевулканических водах меняются от +8.3 до +54.7‰, составляя в среднем для 21 вулкана +21.3‰. Обогащение грязевулканических вод бором обеспечивается поступлением в них бора с низкими значениями $\delta^{11}\text{B}$. Этот процесс зависит от значений пластовых Mg–Li-температур: с ростом $T(\text{Mg–Li})$ концентрация бора в воде растет, а значения $\delta^{11}\text{B}$ снижается. Это отражает направленность эволюции изотопного состава бора с увеличением глубины заложения “корней” вулканов.

3. Синхронно с процессом обогащения вод изотопно-легким бором в них происходит и увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O . При этом наблюдается рост концентраций гидрокарбонат-иона и щелочных металлов, а также Sr и Ba. Эти закономерности могут быть связаны с процессом трансформации смектита в иллит. Показано, что при пластовых Mg–Li-температурах от 100 до 140°C, в грязевулканических водах $\delta^{11}\text{B}$ стабилизируется в узком диапазоне значений от +8.3 до +14‰. При таких температурах большая часть смектита переходит в иллит, в связи с этим высказана гипотеза о том, что изотопный состав бора в водах грязевых вулканов в основном регулируется взаимодействием поровых вод со смектитовой фазой глинистых минералов в процессе ее перекристаллизации в иллит.

4. Сравнение ранее опубликованных [Korff et al., 2003; Лаврушин и др., 2003] данных по изотопному составу бора в глинах вулканов Таманского полуострова с определениями $\delta^{11}\text{B}$ в воде показало, что значения $\delta^{11}\text{B}$ в воде и глине связаны значимой корреляционной зависимостью. Обнаружение такой зависимости создает перспективы для реконструкции значений $\delta^{11}\text{B}$ палеовод грязевулканических систем по известным

величинам $\delta^{11}\text{B}$ в глинах высохших или более древних грязевых потоков. Лучше всего такая зависимость работает в случае реконструкций для вод с пластовыми температурами $>80^\circ\text{C}$, имеющими значения $\delta^{11}\text{B} < 20\text{‰}$.

5. Для вулканов Таманского полуострова определена разница ($\Delta^{11}\text{B}$) между измеренными значениями $\delta^{11}\text{B}$ в глинах и воде, которая варьирует от -23.1 до -20.5‰ . Показано, что эти значения коррелируют с пластовыми температурами вод, оцененными по Mg-Li -гидрохимическому геотермометру. Выявленная зависимость показывает, что уравнивание воды и глинистой пульпы по $\delta^{11}\text{B}$ происходит в толще осадков, а не на поверхности земли, что позволяет предполагать формирование грязевулканических вод и глин, вероятнее всего, непосредственно в грязевулканическом резервуаре. В перспективе значения $\Delta^{11}\text{B}$, по-видимому, можно использовать в качестве независимого геотермометра для оценки пластовых температур формирования глинистого материала грязевулканических систем.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи:
<https://doi.org/10.31857/S0024497X25050044>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа по интерпретации результатов исследования изотопного состава бора выполнена при финансовой поддержке Российско-Китайского гранта, поддержанного Российским Научным Фондом (№ 23-47-00035) и Natural Science Foundation of China (№ 42261134534), оценки геотермических условий формирования грязевулканических вод — по теме госзадания ГИН РАН (FMMG-2022-0001). Работы сотрудников ИГМ СО РАН выполнены по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400176-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Валеев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е., Прохоров В.С., Титков Г.А. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.

Гуляева Л.А. Бор грязевых вулканов // Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской

геологической провинции. М.: Изд-во АН СССР, 1939. С. 103–123.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.

Дубинина Е.О., Лаврушин В.Ю., Авдеенко А.С. Изотопный аспект формирования вод грязевых вулканов // Доклады РАН. 2004. Т. 398. № 5. С. 672–674.

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.

Ковалевский С.А. Грязевые вулканы Южно-Каспийского региона (Азербайджан и Туркмения), 1940. Баку: Азтотехиздат, 200 с.

Корсаков С.Г., Белуженко Е.В., Черных В.И. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. 2-е изд. Серия Кавказская. Объяснительная записка (Электронный ресурс) // Минприроды России, Роснедра, ГНЦ ФГУП “Южморгеология”, ФГУП “Кавказгеолсъемка”. М.: ВСЕГЕИ, 2021.

Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 6. С. 625–647.

Лаврушин В.Ю., Корф А., Дейхле А., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.

Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 2. С. 143–158.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., 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.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2. Генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 1. С. 3–27.

Лагунова И.А. О генезисе бора в водах грязевых вулканов // Советская геология. 1975. № 1. С. 147–152.

Лагунова И.А., Гемп С.Д. О гидрохимических особенностях вод грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л.: ЛГУ, 1971. С. 201–210.

- Никитенко О.А., Ершов В.В. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод // Геохимия. 2021. Т. 66. № 10. С. 887–903.
- 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.
- Попков В.И., Попков И.В. Структурно-тектонические предпосылки нефтегазоносности и возможные типы ловушек нефти и газа в складчато-орогенных зонах на примере Северо-Западного Кавказа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 1–16.
- Расцветаев Л.М., Корсаков С.Г., Тверитинова Т.Ю., Семенухова И.Н., Маринин А.В. О некоторых общих особенностях структуры и тектоники Северо-Западного Кавказа // Проблемы геологии, полезных ископаемых и экологии юга России и Кавказа: Материалы П международной научной конференции, 21–23 октября 1999 г. Т. 1. Геология, полезные ископаемые, минералогия и геохимия / Отв. ред. И.А. Богуш. Новочеркасск: Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), 1999. С. 69–73.
- Соколовский Л.Г., Поляков В.А., Голубкова Е.В. Изотопно-легкие подземные воды Азово-Кубанского артезианского бассейна: условия формирования и бальнеологическое значение // Разведка и охрана недр. 2007. № 5. С. 44–47.
- Туголесов Д.А., Горшков А.С., Мейснер Л.Б. и др. Тектоника мезо-кайнозойских отложений Черноморской впадины. М.: Недра, 1985. 215 с.
- Фёрстер Э., Рёнци Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. М.: Финансы и статистика, 1983. 304 с.
- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 151 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.
- Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972. 400 с.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. 148 с.
- 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 нефтегазоносностью. Баку: “ЭЛМ”, 1980. 165 с.
- Aydarkozhina A.S., Lavrushin V.Yu., Ermakov A.V., Chelnokov G.A., Zhang L. CO₂-Rich Thermal Waters of the Neutrino Research Tunnel (Baksan Neutrino Observatory, North Caucasus) // Doklady Earth Sciences. 2024. V. 515. Part 1. P. 526–534.
- Boschetti T. Application of brine differentiation and Langelier–Ludwig plots to fresh-to-brine waters from sedimentary basins: Diagnostic potentials and limits // Journal of Geochemical Exploration. 2011. V. 108. Iss. 2. P. 126–130.
- Bruland K.W., Lohan M.C. Controls of trace metals in seawater // Treatise on Geochemistry. 2003. V. 6. P. 23–47.
- Chen N.C., Yang T.F., Hong W.L., Yu T.L. et al. Discharge of deeply rooted fluids from submarine mud volcanism in the Taiwan accretionary prism // Sci. Rep. 2020. V. 10(1). 381.
- Colten-Bradley V.A. Role of pressure in smectite dehydration – Effects on geopressure and smectite-to-illite transformation // AAPG Bull. 1987(71). P. 1414–1427.
- Fitts T.G., Brown K.M. Stress-induced smectite dehydration: ramifications for patterns of freshening and fluid expulsion in the N. Barbados accretionary prism // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 172. P. 179–197.
- Grew E.S. Boron: from cosmic scarcity to 300 minerals // Elements. 2017. V. 13(4). P. 225–229. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.4.225>
- Ishikawa T., Nakazawa T. Boron isotope systematics of marine sediments // Earth Planet. Sci. Lett. 1993. V. 117. P. 567–580.
- Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A. et al. Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry // Inorganic Materials. 2016. V. 52(14). P. 1391–1404.
- Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins // Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories / Eds N.D. Naeser, T.H. McCulloh. N. Y.: Springer-Verlag, 1989. P. 99–117.
- Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region // Front. Earth Sci. 2020. V. 14(4). P. 738–757.
- Kopf A., Robertson A.H.F., Clennell M.B., Flecker R. Mechanism of mud extrusion on the Mediterranean Ridge // Geomorph. Lett. 1998 V. 18/3. P. 97–114.
- Kopf A., Deyhle A. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling // Chem. Geol. 2002. V. 192. P. 195–210.
- Kopf A., Deyhle A., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. et al. Isotopic evidence for deep gas and fluid migration from mud volcanoes in a zone of incipient continental collision (Caucasus, Russia) // Int. J. Earth Sciences. 2003. V. 92. P. 407–426.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E., Allegre C.J. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH // Nature. 2000. V. 408(6815). P. 951–954.
- Palmer M.R., Spivack A.J., Edmond J.M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of

- boron on marine clay // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51(9). P. 2319–2323.
- Palmer M.R., Swihart G.H. Boron isotope geochemistry: an overview // *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry. Reviews in Mineralogy*. V. 33. 2nd edition / Eds E.S. Grew, L.M. Anovitz. Chantilly, Virginia, USA: Miner. Soc. Amer., 1996. P. 709–744.
- Palmer M.R. Boron cycling in subduction zone // *Elements*. 2017. № 13. P. 237–242.
https://doi.org/10.2138/gselements.13.4.237
- Saffer D.M., Kopf A.J. Boron desorption and fractionation in Subduction Zone Fore Arcs: Implications for the sources and transport of deep fluids // *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2016. V. 17. P. 4992–5008.
- 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. V. 8. P. 344.
https://doi.org/10.3390/min8080344
- Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu. et al. Boron Fate in an Onshore Mud Volcanic Environment: Case Study from the Kerch Peninsula, the Caucasus Continental Collision Zone // *Chem. Geol.* 2019. V. 525. P. 58–81.
- Spivack A.J., Edmond J.M. Boron isotope exchange between seawater and oceanic crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987a. V. 51(5). P. 1033–1043.
- Spivack A.J., Palmer M.R., Edmond J.M. The sedimentary cycle of the boron isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987b. V. 51(7). P. 1939–1949.
- Vengosh A., Gieskes J., Mahn C. New evidence for the origin of hypersaline pore fluids in the Mediterranean basin // *Chem. Geol.* 2000. V. 163(1–4). P. 287–298.
- Wang Q.Z., Xiao Y.K., Wang Y.H. et al. Boron separation by the two-step ion-exchange for the isotopic measurement of boron // *Chin. J. Chem.* 2002. V. 20. P. 45–50.
- Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001a. V. 65. P. 1769–1782.
- Williams L.B., Hervig R.L., Hutcheon I. Boron isotope geochemistry during diagenesis: Part II. Applications to organic-rich sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001b. V. 65. P. 1783–1794.
- Xiao Y.K., Beary E.S., Fassett J.D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1988. V. 85. P. 203–213.
- You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M. et al. Experimental study of boron geochemistry: implication for fluid processes in convergent margin // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 2435–2442.
- You C.F., Spivack A.J., Gieskes J.M. et al. Boron contents and isotopic compositions in pore waters: a new approach to determine temperature induced artifacts – geochemical implications // *Mar. Geol.* 1996. V. 129. P. 351–361.
- You C.F., Gieskes J.M., Lee T. et al. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // *Appl. Geochem.* 2004. V. 19(5). P. 695–707.

$\delta^{11}\text{B}$ IN THE MUD VOLCANIC WATERS OF THE KERCH-TAMAN MUD-VOLCANO AREA (CRIMEA-CAUCASUS REGION): GENESIS AND FORMATION CONDITIONS OF BORON MINERALIZATION

V. Y. Lavrushin^{1,*}, Y. Ma², C.-F. You³, A. S. Aidarkozhina¹, E. V. Sokol^{4,**},
 Y.-P. Lin^{3,5}, G. A. Chelnokov¹, S. N. Koch⁴, X. Ma^{6,***}, G. Zheng^{6,7}

¹Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

²Salt Lake Chemistry Analysis and Test Centre, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences,

¹⁸Xinning Rd, Xining, Qinghai, 810008, P.R. China

³Department of Earth Sciences, National Cheng Kung University, No. 1, Daxue Rd., East Dist., Tainan City 701, 10650, Taiwan (R.O.C.)

⁴Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, ave. Akad. Koptuyuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

⁵Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, 128 Academia Road, Section 2, Nankang, Taipei, 11529, Taiwan (R.O.C.)

⁶Key Laboratory of Petroleum Resources Exploration and Evaluation, Gansu Province, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, № 382 West Dong-gang Road, Lanzhou, 730000, P.R. China

⁷School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, P.R. China

*e-mail: v_lavrushin@ginras.ru

**e-mail: sokol_ag@mail.ru

***e-mail: maxxan@lzb.ac.cn

The isotopic-geochemical characteristics of boron in the waters of 21 mud volcanoes of the Kerch-Taman region have been determined. Boron concentration varies from 14 to 550 mg/L, and $\delta^{11}\text{B}$ values range from +8.3 to +54.7‰ (+21‰ on average). Low $\delta^{11}\text{B}$ values ($\sim +14\text{‰}$) were also obtained in two freshwater samples collected from aquifers of Neogene-Quaternary sediments. These data reflect the high heterogeneity of boron isotopic characteristics in waters of various genesis and discharged on the Earth's surface within the Kerch and Taman peninsulas.

It is shown that the increase of boron concentration in mud volcanic waters is provided due to the input of boron with low isotopic values ($\delta^{11}\text{B} \sim +10\text{‰}$). The inverse relationship between $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in water was found. It indicates unified mechanisms of enrichment of ^{10}B and ^{18}O in the mud volcanic waters. These processes are temperature-dependent. They demonstrate a significant correlation between boron concentrations ($[\text{B}]$) and isotopic values ($\delta^{11}\text{B}$) with $T(\text{Mg-Li})$ -temperatures in the range from ~ 40 to 130°C . Thus, the chemical ($[\text{B}]$) and isotopic ($\delta^{11}\text{B}$) variations observed in the studied mud volcanic waters reflect different depths of water chemical composition formation and, respectively, different temperature stages of catagenetic transformation of sedimentary strata. The revealed patterns are probably related to the reaction of smectite transformation into illite, which takes place in clayey strata of the Maikop series and is accompanied by the release of large volumes of dehydration waters with high $\delta^{18}\text{O}$ values (up to $+14\text{‰}$). The most probable source of boron with low $\delta^{11}\text{B}$ values is destructive smectites.

Keywords: mud volcanoes, boron, boron isotopes, mud volcanic waters, Crimean-Caucasian region