

УДК 551

DOI: 10.46698/VNC.2024.59.20.001

Оригинальная статья

Биофильные микроэлементы и углерод в сопочных илах грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа

А.В. Маслов¹, Д.П. Стародымова², В.П. Шевченко², А.Ю. Бычков³

¹ Геологический институт РАН, Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 1,
e-mail: amas2004@mail.ru;

² Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский
пр-т, 36, e-mails: d.smokie@gmail.com, vshevch@ocean.ru;

³ Геологический факультет, Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1,
e-mail: andrewbychkov66@yandex.ru

Статья поступила: 07.12.2023, доработана: 24.02.2024, принята к публикации: 28.02.2024

Резюме: Актуальность работы. Грязевой вулканизм вызывает большой интерес у специалистов разного профиля. Его исследования имеют значение для оценки энергетических ресурсов, анализа сейсмичности, прогноза содержания парниковых газов в атмосфере, в том числе уточнения глобального баланса метана. В то же время, исследований в области неорганической геохимии продуктов грязевого вулканизма, а также работ, направленных на изучение взаимосвязи редких и рассеянных, в том числе биофильных (Cu, Co, Zn, V, Ni, Mo и др.) элементов сопочных илов с общим ($C_{\text{общ}}$), карбонатным ($C_{\text{карб}}$) и органическим ($C_{\text{орг}}$) углеродом все еще мало. **Цель исследования.** Настоящая публикация призвана в какой-то мере заполнить указанный пробел на основе анализа данных о содержании биофильных элементов, а также углерода в сопочном иле ряда грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа (Ахтанизовский, Семигорский, Гладковский, Шуго, Миска, Школьный и Гефест). **Методы.** Определение содержания биофильных, как и других, микроэлементов проведено методом ICP-MS. Содержание $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$ установлено методом инфракрасной спектроскопии на приборе METABAK CS-30. Статистическая обработка данных включала сопоставление содержания элементов с их содержанием в таких референтных объектах, как средний постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) и майкопские глины, корреляционный анализ на основе коэффициентов парной корреляции Спирмена и анализ методом главных компонент. **Результаты.** Установлено, что среднее содержание биофильных элементов, за исключением Sr, составляет от 50 до 90% от их содержания в PAAS. Содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует в изученных пробах от 0,41 до 1,49 мас. %. Между концентрациями ряда биофильных элементов и $C_{\text{орг}}$ в сопочных илах наблюдается статистически значимая положительная взаимосвязь. Это предполагает, что некоторые биофильные элементы в сопочном иле перечисленных выше грязевых вулканов достаточно прочно связаны с органическим веществом. Анализ взаимосвязей микроэлементов, $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$ при помощи метода главных компонент показал, что на первые две главные компоненты приходится 58,8% общей дисперсии. $C_{\text{карб}}$ имеет положительную нагрузку на ГК1, в то время как $C_{\text{орг}}$ имеет отрицательные нагрузки. Выявленные факторы могут отражать как состав источников сопочных илов, так и свидетельствовать о том, что содержание микроэлементов в них является следствием изменения вмещающих пород в грязевулканическом процессе, но верификация сказанного – задача будущих исследований.

Ключевые слова: Северо-Западный Кавказ, грязевые вулканы, сопочный ил, биофильные микроэлементы, общий, карбонатный и органический углерод.

Благодарности: Авторы признательны Г.И. Комарову, А.Г. Курилко, В.И. Русанову, Н.Н. Русановой и А.В. Шевченко за помощь в отборе проб. Благожелательные отзывы анонимных рецензентов во многом

способствовали уточнению ряда важных положений рукописи. Интерпретация результатов выполнена за счет средств государственной субсидии ГИН РАН и ИО РАН на выполнение фундаментальных исследований.

Для цитирования: Маслов А.В., Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Бычков А.Ю. Биофильные микро-элементы и углерод в сопочных илах грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа. *Геология и геофизика Юга России*. 2024. 14(1): 6-18. DOI: 10.46698/VNC.2024.59.20.001

LITHOLOGY

DOI: 10.46698/VNC.2024.59.20.001

Original paper

Biophilic trace elements and carbon in the silty-pelitic sediments of mud volcanoes in the Northwestern Caucasus

A.V. Maslov¹, D.P. Starodymova², V.P. Shevchenko², A.Yu. Bychkov³

¹ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 7 Pyzhevsky lane, 1 bld.,
Moscow 119017, Russian Federation, e-mail: amas2004@mail.ru;

² Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, 36 Nakhimovskiy pr-t,
Moscow 117997, Russian Federation, e-mails: d.smokie@gmail.com, vshevch@ocean.ru;

³ Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991,
Russian Federation, e-mail: andrewbychkov66@yandex.ru

Received: 07.12.2023, revised: 24.02.2024, accepted: 28.02.2024

Abstract: Relevance. Mud volcanism is of great interest to specialists in various fields. Its research is important for assessing energy resources, analyzing seismicity, forecasting greenhouse gas levels in the atmosphere, including refining the global methane balance. At the same time, research in the field of inorganic geochemistry of products of mud volcanism, as well as work aimed at studying the relationship of trace elements, including biophilic (Cu, Co, Zn, V, Ni, Mo, etc.), elements of silty-pelitic sediments with total (C_{tot}), carbonate (C_{carb}) and organic (C_{org}) carbon is still insufficient. **Aim.** This paper is intended to fill this gap to some extent based on the analysis of data on the content of a wide range of elements, as well as C_{tot} and C_{org} , in the silty-pelitic sediments of a number of mud volcanoes in the Northwestern Caucasus (Akhtanizovskiy, Semigorskiy, Gladkovskiy, Shugo, Miska, Shkol'ny and Hephaestus). **Methods.** The determination of the content of biophilic elements was carried out using the ICP-MS method. Analysis of the C_{tot} and C_{org} content was carried out using infrared spectroscopy on a METAVAC CS-30 device. Statistical data processing included comparison of the content of the trace elements with their content in Post-Archaean Average Australian Shale (PAAS) and Maikopian clays, correlation analysis based on Spearman pair correlation coefficients and Principal Component Analysis (PCA). **Results.** The average content of biophilic elements, with the exception of Sr, was found to range from 50 to 90% of their content in such a reference object as PAAS. The average C_{org} content varies in samples from 0,41 to 1,49 wt %. A statistically significant relationship is observed between the concentrations of some biophilic elements and C_{org} in the silty-pelitic sediments of mud volcanoes. This suggests that the biophilic elements in the silty-pelitic sediments of the mud volcanoes listed above are quite strongly associated with organic matter. Analysis of the relationships between trace elements, C_{org} and C_{carb} using the PCA showed that the first two principal components accounted for 58,8% of the total variance. C_{carb} has a positive loading on PC1, while C_{org} has negative loadings. The identified factors may reflect both the composition of the sources and indicate the some extraction of the several elements during changes in the host rocks in the mud volcanic process.

Keywords: Northwestern Caucasus, mud volcanoes, silty-pelitic sediments, biophilic trace elements, total, carbonate and organic carbon.

Acknowledgments: *The authors are grateful to G.I. Komarov, A.G. Kurilko, V.I. Rusanov, N.N. Rusanova and A.V. Shevchenko for assistance in sampling. The favorable reviews of the anonymous reviewers greatly contributed to the clarification of a number of important provisions of the manuscript. The interpretation of the results was carried out using state subsidies from the Geological Institute of the RAS and the Shirshov Institute of Oceanology of the RAS for fundamental research.*

For citation: Maslov A.V., Starodymova D.P., Shevchenko V.P., Bychkov A.Yu. Biophilic trace elements and carbon in the silty-pelitic sediments of mud volcanoes in the Northwestern Caucasus. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2024. 14(1): 6-18. DOI: 10.46698/VNC.2024.59.20.001

Введение

В обзоре [Mazzini, Etiope, 2017] грязевой вулканизм рассматривается как одно из интригующих геологических явлений, результаты исследования которого важны для многих областей (оценка энергетических ресурсов, анализ сейсмичности и других геологических опасностей, прогноз содержания парниковых газов в атмосфере и др.). Грязевым вулканам (ГВ), известным на большинстве континентов, в последние годы уделяется большое внимание разными специалистами. В центре их внимания находятся как классические, так и появившиеся недавно вопросы. Среди последних – молекулярный и изотопный состав выделяемых ГВ газов, влияние ГВ на глобальный баланс атмосферного метана и др. К сожалению, в приведенном перечне не нашлось места неорганической геохимии продуктов грязевого вулканизма и возможной взаимосвязи редких и рассеянных, в том числе биофильных (Cu, Co, Zn, V, Ni, Mo и др. [Геологический..., 1978; Российская..., 2010]) элементов сопочных илов с присутствующим в них углеродом. Цель настоящей работы – в какой-то мере заполнить этот пробел.

В литературе имеется немного данных о распределении в продуктах ГВ рассматриваемого региона редких и рассеянных элементов. Указывается (преимущественно на основании данных спектрального анализа), что сопочные отложения постоянно заражены В и Мо, концентрации которых не зависят от геохимической специализации пород фундамента ГВ. Отмечаются повышенные концентрации В, Hg, As и Li, что предполагает значительную глубину залегания их корней [Ходькова, Гемп, 1970; Шнюков и др., 1992]. На основе данных ICP-MS в публикации [Федоров и др., 2011] проанализированы концентрации редких и рассеянных элементов в сопочном иле ГВ Шуго, Тиздар и Семигорский. Данные о химическом составе глинистых фракций продуктов ГВ Северо-Западного Кавказа приведены в работе [Лаврушин, 2012]. Высказано предположение, что он определяется положением ГВ относительно структурных элементов региона и контролируется спецификой состава источников вещества. В работе [Sokol et al., 2018] показано, что валовые пробы сопочного ила ГВ Булганак (Керченский п-ов) обогащены Na и В относительно PAAS. В них также больше, чем в верхней континентальной коре (UCC [Rudnick, Gao, 2014]) Li, Cs, U, Zn, Co, V, As, Se, Sb, Hg и Cd.

Как установлено ранее [Маслов, Шевченко, 2020], содержание большинства редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила ГВ Северо-Западного Кавказа ниже, чем в PAAS [Taylor, McLennan, 1985] и майкопских глинах, рассматривающихся как основной источник слагающего продукты ГВ материала. Так, среднее содержание Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Y, Hf и U составляет менее 0,80 от их содержания в глинах майкопской серии, по [Sokol et al., 2018]. Сопоставимыми (0,8–1,2*С_{средний майкоп}) средними концентрациями характеризуются Cu, Nb, Mo,

PЗЭ и Th, и только среднее содержание Sr, Cs и Ba превышает $1,2 \cdot C_{\text{средний майкоп}}$. Это позволяет считать не вполне обоснованным вывод о том, что основным источником материала для сопочных илов ГВ являлись именно майкопские глины, однако корректно решить эту проблему, не имея представительных геохимических данных для других возможных источников, сейчас нельзя.

Краткий геологический очерк, материал и методы исследования

ГВ Кавказа и прилежащих регионов являются хорошо известным и зрелищным геологическим феноменом, изучением которого занимались и занимаются многие специалисты [Шнюков и др., 1986, 1992; Холодов, 2012; Лаврушин, 2012; Федоров, 2012; Овсяченко, Сысолин, 2016; Алиев, Етирмишли, 2021; Етирмишли, Казымова, 2023 и др.]. Только на Северо-Западном Кавказе расположено более 40 ГВ, из которых примерно четверть действующие. Их корни локализованы, по мнению многих специалистов, на глубинах 6–7 км в глинистых толщах майкопской серии олигоцена–нижнего миоцена. В то же время в выбросах ряда ГВ идентифицированы породы юрского и мелового возраста [Жопаевич и др., 2022 и ссылки в этой работе]. ГВ широко распространены и в прилегающей к Северо-Западному Кавказу акватории Черного и Азовского морей, образуя единую Азово-Черноморскую провинцию [Шнюков и др., 1992].

Северо-Западный Кавказ, включающий восточную часть Керченско-Таманской области, расположен на стыке альпийских складчатых сооружений Крыма и Кавказа. Он характеризуется сложным геологическим строением. На относительно небольшой территории здесь выделяются Кавказский мегантиклинорий, Индоло-Кубанский предгорный прогиб, Керченско-Таманский поперечный прогиб и другие структуры [Шнюков и др., 1986; Маринин, Расцветаев, 2008; Трихунков и др., 2019].

Самыми древними, выходящими на поверхность или залегающими под четвертичными осадками, являются меловые отложения, а также породы палеоцена и эоцена. Широко распространены отложения олигоцена и нижнего миоцена (майкопская серия, серые и буровато-серые глины с содержанием $C_{\text{орг}} \leq 0,5$ мас. %), а также среднего и верхнего миоцена (известковые и песчаные глины, песчано-алевритовые отложения, известняки в т.ч. мшанковые и ракушечники, песчаники) и плиоцена. Последние включают известняки, песчаники и глины, песчано-алевритистые отложения с прослоями железных руд и песков, и занимают большую часть Таманского полуострова. Четвертичные отложения (песчанистые глины с прослоями алевролитов и кварцевых песков и др.) имеют значительную мощность в приустьевой части р. Кубань.

Осадочное выполнение Индоло-Кубанского предгорного прогиба, западные районы которого охватывают Таманский полуостров, слагают песчано-глинистые толщи олигоцена, миоцена и плиоцена, подстилаемые терригенно-карбонатными комплексами юры и мела. Суммарная их мощность достигает 6–12 км; значительная часть осадочного выполнения прогиба приходится на песчано-глинистые породы майкопской серии [Шнюков и др., 1986].

подавляющее большинство ГВ Северо-Западного Кавказа приурочено к ядрам антиклиналей, проявляющихся во всей толще кайнозойских и триасово-юрских отложений. Результаты структурных исследований и геофизические материалы

свидетельствуют о том, что ГВ тяготеют к разрывным нарушениям глубокого заложения [Шнюков и др., 1986]. Большинство ГВ характеризуются наличием центрального кратера с действующими или потухшими грифонами и вулканических конусов/сопок (сальз), сложенных сопочной брекчией.

В настоящей работе рассматривается распределение биофильных элементов и углерода в валовых пробах сопочного ила ГВ Ахтанизовский ($45^{\circ}18,72'$ с.ш., $37^{\circ}4,91'$ в.д.), Семигорский ($44^{\circ}54,06'$, $37^{\circ}35,84'$), Гладковский ($45^{\circ}0,33'$, $37^{\circ}43,41'$), Шуто ($45^{\circ}4,21'$, $37^{\circ}36,67'$), Миска ($45^{\circ}16,54'$, $37^{\circ}23,34'$), Школьный ($45^{\circ}1,69'$, $37^{\circ}35,12'$) и Гефест (Гнилая сопка) ($45^{\circ}15,1'$, $37^{\circ}26,15'$) (рис. 1). Перечисленные ГВ расположены вдоль виртуального профиля, ориентированного с ЮВ на СЗ от горной области к побережью Азовского моря, и пересекающего ряд крупных геологических структур Северо-Западного Кавказа. Пробы были отобраны в мае 2016, мае 2017 гг. и в июне 2019 г. На каждом из вулканов работали в течение одного дня. В большинстве случаев отбирали водогрязевую смесь из грифонов, только на ГВ Шуто отобрали дополнительно 5 сухих корок толщиной 3–5 мм и одну пробу разжиженной глины на краях тех же грифонов (которых на Шуто в день отбора было меньше, чем на Гефесте, но в разы больше, чем 5); всего, таким образом, продукты грязевого вулканизма названного вулкана представлены в нашей коллекции 11 пробами. Пробы сопочного ила отбирались из действующих грифонов в полимерные стерильные контейнеры для биоматериалов, используя одноразовые полиэтиленовые перчатки. В лаборатории пробы хранились при температуре 4°C . По данным изучения смесляйдов, во всех пробах преобладают пелитовые частицы с примесью алеврита.

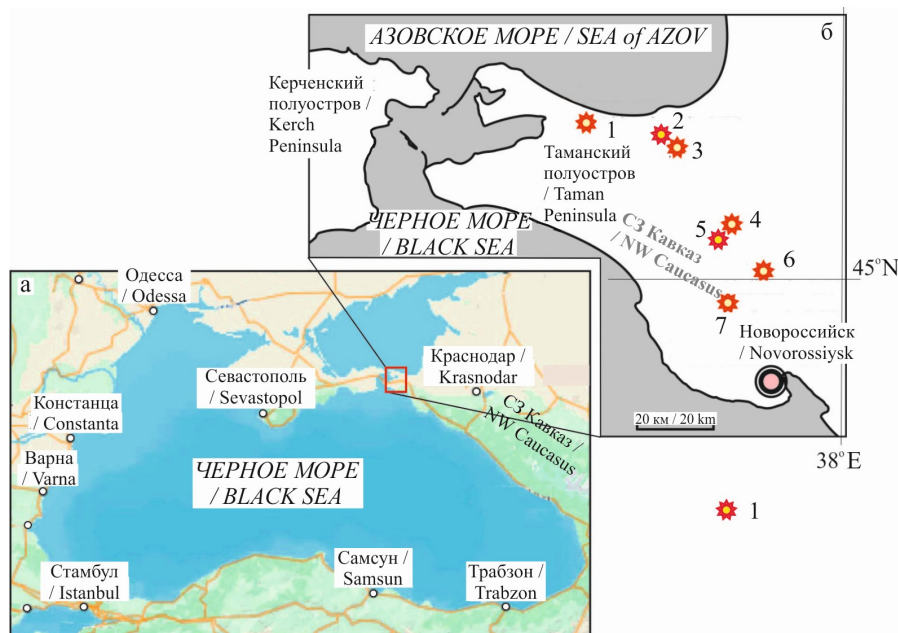


Рис. 1. Обзорная схема (а) и положение ГВ Северо-Западного Кавказа (1), геохимические характеристики сопочных илов, которые рассматриваются в данной работе (б)
1 – ГВ Ахтанизовский; 2 – ГВ Миска; 3 – ГВ Гефест; 4 – ГВ Шуто; 5 – ГВ Школьный;
6 – ГВ Гладковский; 7 – ГВ Семигорский /

Fig. 1. Overview map (a) and position of MVs in the North-Western Caucasus (1), the geochemical characteristics of the silty-pelitic sediments of which are considered in this work (b)
1 – MV Akhtanizovskiy; 2 – MV Miska; 3 – MV Hephaestus; 4 – MV Shugo; 5 – MV Shkol'ny;
6 – MV Gladkovskiy; 7 – MV Semigorskiy

Перед высушиванием аликвоты, предназначенной на элементный анализ, единичные зёрна, видимые невооруженным глазом, удаляли с помощью пластикового пинцета. Пробы высушивали при температуре 100°C и растирали в агатовой ступке; иной предварительной обработке они не подвергались. Определение содержания редких и рассеянных, в том числе биофильных, элементов (табл. 1) проведено методом ICP-MS на масс-спектрометре ELAN 9000 (Perkin Elmer Instruments) в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) по методике, близкой к описанной в работе [Маслов и др., 2011]. Разложение проб осуществлялось в микроволновой печи смесью кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ с использованием системы Berghof Speedwave MWS 3+. Пределы обнаружения элементов составляли 0,005–0,1 г/т, точность – 3–7 %. Качество анализа контролировали с использованием стандартных образцов горных пород ОУ-10 и МГТ-1. Относительные стандартные отклонения результатов измерений не превышали 30%; систематические ошибки не выявлены. Анализ содержания в сопочных илах $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$ проведен методом инфракрасной спектроскопии на приборе МЕТАВАК CS-30 (Институт океанологии РАН, г. Москва). Погрешность анализов составляла ниже 6% в измеряемом диапазоне значений. Сходимость результатов измерения стандартных образцов с паспортными значениями составила 100–120% для СО «Почва стандартная песчаная» и «Почва со средним содержанием органики». Содержание карбонатного углерода ($C_{\text{карб}}$) вычислено как разность между $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$.

Таблица 1 / Table 1

Содержание биофильных элементов (г/т), $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$ (мас. %) в пробах сопочного ила грязевых вулканов /
Content of biophilic elements (ppm), C_{tot} and C_{org} (wt %) in samples of silty-pelitic sediments from mud volcanoes

Компоненты / Components	Грязевой вулкан / Mud volcano											
	Шуго / Shugo											Ахтанзовский / Akhtanizovsky
	Образец / Sample											
	Ш-1-1 (ж)	Ш-1-2 (с)	Ш-2-1 (ж)	Ш-2-2 (с)	Ш-4-1 (ж)	Ш-4-2 (с)	Ш-5-1 (ж)	Ш-5-2 (с)	Ш-6-1 (в)	Ш-8-1 (ж)	Ш-8-2 (с)	К-19-4
V	62	74	63	62	77	72	85	85	66	58	61	100
Cr	52	58	50	49	62	59	68	67	53	46	47	70
Co	10	10	9	9	10	10	12	11	9	8	8	16
Ni	33	33	30	31	36	34	40	37	32	28	29	40
Cu	37	39	36	36	43	39	48	45	38	39	35	50
Zn	56	61	56	55	66	71	72	71	56	52	54	120
Sr	298	271	230	227	222	299	278	250	240	230	262	140
Mo	0,84	0,76	0,55	0,60	0,59	0,66	0,71	0,77	0,62	0,42	0,58	2,00
Sn	2,36	2,71	2,92	2,63	2,88	2,64	3,08	2,78	2,98	2,83	2,82	1,90
$C_{\text{общ}} / C_{\text{tot}}$	2,671	2,183	2,030	2,060	2,172	1,916	2,010	1,917	1,986	1,986	1,905	1,044
$C_{\text{орг}} / C_{\text{org}}$	0,675	0,800	0,863	0,806	0,865	0,666	0,750	0,685	0,721	0,742	0,676	0,556

Компоненты / Components	Грязевой вулкан / Mud volcano											
	Миска / Miska		Семигорский / Semigorsky			Гефест / Hephaestus		Школьный / Shkol'ny		Гладковский / Gladkovsky		
	Образец / Sample											
	ГВМ-1	ГВМ-2	ГВС-1	ГВС-2	ГВС-3	ГВГ-1	ГВГ-2	ГВГ-3	ГВШ-1	ГВШ-2	К-19-13	К19-14-1
V	136	135	90	120	110	100	87	94	141	155	80	70
Cr	94	94	68	88	75	81	62	74	85	94	80	60
Co	19	17	14	16	17	15	13	13	17	17	14	12
Ni	48	42	49	41	45	35	35	33	45	46	40	35
Cu	43	36	63	30	44	27	50	23	41	45	90	50
Zn	82	80	95	61	61	62	71	51	64	78	150	120
Sr	165	131	402	113	196	177	514	153	98	92	80	110
Mo	3,89	3,06	0,97	1,04	12,57	1,06	0,60	2,83	13,51	12,76	0,80	0,40
Sn	1,99	2,20	1,85	2,02	1,80	1,89	1,76	1,77	2,20	2,84	2,00	1,70
C _{общ} / C _{tot}	1,889	2,009	2,517	2,554	2,903	1,338	1,415	1,091	1,844	1,807	0,694	0,875
C _{орг} / C _{org}	1,278	1,339	0,978	1,122	0,868	0,433	0,512	0,411	1,491	1,405	0,502	0,706

Примечание. Для проб сопочного ила ГВ Шуго в скобках указано состояние проб: (ж) – жидкое, (с) – сухое, (в) – влажное.
 Note. For samples of silty-pelitic sediments from MV Shugo, the state of the samples is indicated in parentheses: (ж) – liquid, (с) – dry, (в) – wet

Статистическая обработка полученных данных выполнена с использованием программы Statistica 7 и включала корреляционный анализ (КА) на основе коэффициентов парной корреляции Спирмена между элементами и анализ методом главных компонент (МГК).

Фактический материал и его обсуждение

Содержание V в нашей выборке ($n = 24$) составляет 91 ± 28 г/т (минимум – 58, максимум – 155 г/т). Содержание Co варьирует от 8 до 19 г/т (в среднем – 13 ± 3 г/т). Содержание Ni равно 37 ± 6 г/т (28–49 г/т). Содержание Cu и Zn находится в пределах 23–90 и 51–150 г/т ($Cu_{\text{среднее}} = 43 \pm 13$, $Zn_{\text{среднее}} = 73 \pm 25$ г/т). Содержание Sr равно 216 ± 102 г/т (80–514 г/т), а Mo – $2,61 \pm 4,10$ г/т (минимум – 0,40, максимум – 13,51 г/т). Это показывает, что среднее содержание V, Co, Ni, Cu и Zn в исследованных нами пробах меньше, чем в PAAS (соответственно – 150, 23, 55, 50 и 85 г/т [Taylor, McLennan, 1985]). Содержание Mo демонстрирует существенные вариации: в сопочных илах ГВ Миска, Ахтанизовский и Гефест (1 проба из 2х) оно составляет 2,00–3,89 г/т, в сопочных илах ГВ Школьный и Семигорский (1 проба из 2х) превышает 12 г/т, тогда как в остальных 17 пробах содержание Mo ~1 г/т и менее. Только величина $Sr_{\text{среднее}}$ в исследованной коллекции немного выше, чем в PAAS (216 против 200 г/т), что связано с примесью карбонатного вещества. Максимальное содержание V (ГВ Школьный), Cu и Zn (ГВ Гладковский) выше, чем в PAAS; для других биофильных элементов, кроме Mo, оно не превышает содержание в указанном референтном объекте (рис. 2).

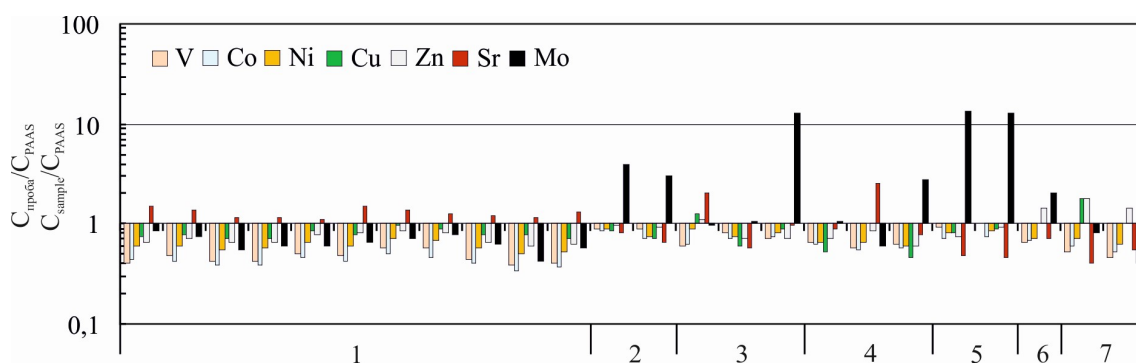


Рис. 2. Нормированное к PAAS содержание биофильных элементов в исследованной коллекции сопочных илов ряда грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа
1 – ГВ Шуго; 2 – ГВ Миска; 3 – ГВ Семигорский; 4 – ГВ Гефест; 5 – ГВ Школьный;
6 – ГВ Ахтанизовский; 7 – ГВ Гладковский /

Fig. 2. The content of biophilic elements normalized to PAAS in the studied collection of silty-pelitic sediments of some Northwestern Caucasus mud volcanoes
1 – MV Shugo; 2 – MV Miska; 3 – MV Semigorsky; 4 – MV Hephaestus; 5 – MV Shkol'ny;
6 – MV Akhtanizovsky; 7 – MV Gladkovsky

Содержание $C_{\text{общ}}$ в исследованных пробах составляет $1,87 \pm 0,55$ мас. % (минимум – 0,69, максимум – 2,90 мас. %). Содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует от 0,41 до 1,49 мас. % ($0,83 \pm 0,30$ мас. %). Максимальное содержание $C_{\text{орг}}$ (1,41–1,49 мас. %) свойственно сопочным илам ГВ Школьный. Эти данные в целом согласуются с теми, что приведены для сопочной брекчии ГВ Керченского полуострова ранее [Ershov, Levin, 2016].

Анализ величин коэффициентов парной корреляции (r) концентраций биофильных элементов и $C_{\text{орг}}$ в сопочных илах исследованных нами ГВ Северо-Западного Кавказа показал отсутствие значимой взаимосвязи между некоторыми из них. Так, для Cu и $C_{\text{орг}}$ величина r составляет – 0,08, для Zn и $C_{\text{орг}}$ данный параметр равен – 0,09, для Sn и $C_{\text{орг}}$ – 0,11, а для Sr и $C_{\text{орг}}$ – 0,34 (в данном случае, как отмечено выше, содержание Sr контролируется скорее содержанием карбонатной примеси, а не органического углерода). В то же время для V, Co, Ni и Mo и $C_{\text{орг}}$ он равен соответственно 0,71, 0,51, 0,61 и 0,61 (рис. 3), что показывает превышение величиной r ее критического значения при 5% уровне значимости [Соловов, Матвеев, 1985]. Между Sr и $C_{\text{орг}}$ в сопочных илах также существует значимая положительная корреляция ($r = 0,55$). Это дает основание считать, что только некоторые биофильные элементы в сопочном иле исследованных нами ГВ образуют устойчивую ассоциацию с $C_{\text{орг}}$.

Анализ корреляционных связей с помощью КА позволил выделить две большие группы элементов, связанных между собой значимыми корреляциями (биофильные элементы среди них здесь и далее показаны курсивом): первая объединяет *V, Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Sc, Cu* и *Zn*, вторая – *Rb, PЗЭ, Th, Ba, Sr* и $C_{\text{карб}}$. Между группами имеются статистически незначимые отрицательные корреляции. Для многих элементов из первой группы характерна положительная корреляция с $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 3). Для первой группы установлена положительная корреляция, для второй – слабая отрицательная.

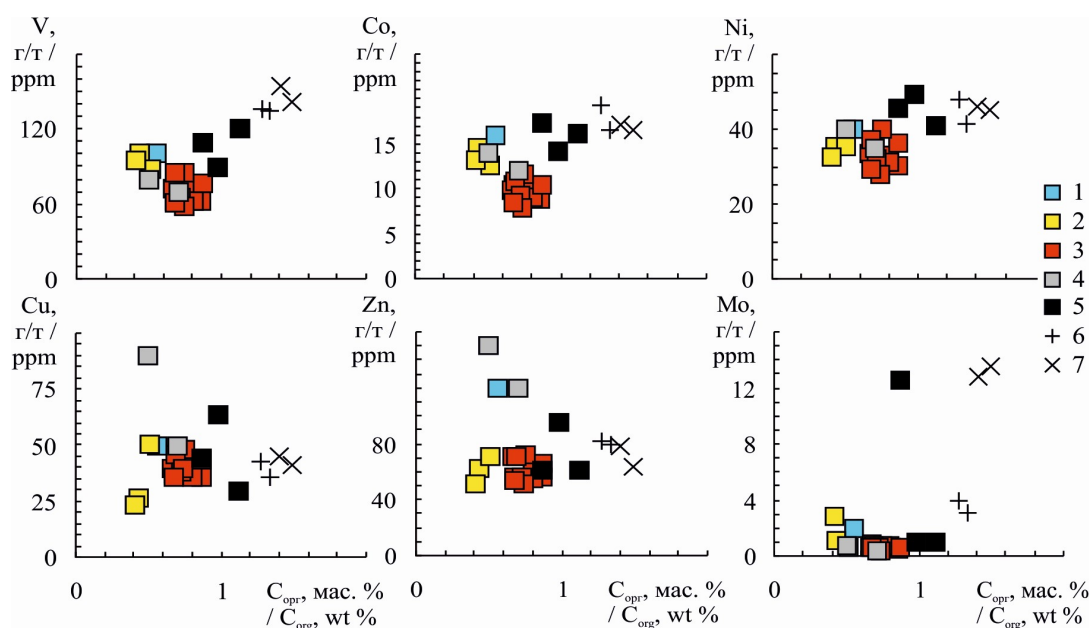


Рис. 3. Корреляция содержания C_{org} и некоторых биофильных элементов в сопочных илах грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа

1 – ГВ Ахтанизовский; 2 – ГВ Гефест; 3 – ГВ Шуго; 4 – ГВ Гладковский; 5 – ГВ Семигорский; 6 – ГВ Миска; 7 – ГВ Школьный /

Fig. 3. Correlation of the C_{org} and a content of the some biophilic elements in the silty-pelitic sediments of the Northwestern Caucasus mud volcanoes

1 – MV Akhtanizovsky; 2 – MV Hephaestus; 3 – MV Shugo; 4 – MV Gladkovsky; 5 – MV Semigorsky; 6 – MV Miska; 7 – MV Shkol'ny

МГК позволяет определить химические элементы, которые демонстрируют сходные геохимические закономерности распределения или поведения в осадочной среде, а также выявить основные факторы, контролирующие геохимические вариации в образцах. Это может помочь в выявлении геохимических признаков, связанных с определенными геологическими процессами или характером минерализации. На первые две главные компоненты (ГК) приходится 58,8% (42,0% ГК1+16,8% ГК2) общей дисперсии. Наблюдается контраст между двумя группами элементов, проецирующихся на противоположные стороны ГК1: V , Cr , Co , Ni , Sc , As против Rb , Th и $PЗЭ$ (рис. 4а). $C_{карб}$ имеет положительную нагрузку на ГК1, в то время как $C_{орг}$, как правило, находится на противоположной стороне этого фактора. Такие элементы, как Sr и Ba расположены вблизи точки $C_{карб}$ на графике ГК1–ГК2. Выявленные факторы могут отражать как состав источников поступления, так и накопление металлов в результате изменения вмещающих пород в ходе вулканического процесса [Talas et al., 2015; Carvalho et al., 2018]. Оценки главных компонент для проб сопочного ила ГВ Шуго показали положительные значения ГК1 в отличие от других мест отбора проб. Наибольшие отрицательные значения ГК1 получены для сопочных илов ГВ Миска и Школьный. Остальные пробы расположены между этими крайними значениями по оси ГК1 (рис. 4б). Сопочные илы ГВ Шуго характеризуются достаточно контрастным составом по сравнению с другими образцами. Если не считать сопочных илов ГВ Шуго, то наиболее контрастными по составу являются сопочные илы ГВ Семигорский и ГВ Гладковский (с одной стороны) и ГВ Школьный (с другой). Пробы сопочного ила остальных ГВ расположены на графике ГК1–ГК2 между этими двумя объектами.

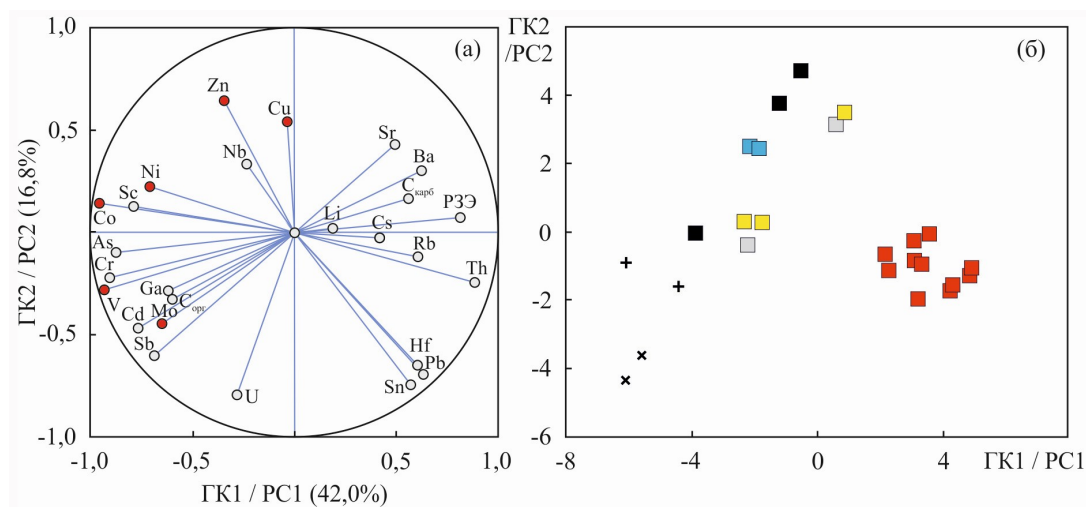


Рис. 4. Результаты анализа методом главных компонент: (а) Нагрузки двух наиболее значимых ГК на химические элементы, $C_{орг}$ и $C_{карб}$; (б) значения двух компонент в образцах сопочных илов. Красные кружки в части (а) – биофильные элементы

Условные обозначения см. рис. 3 /

Fig. 4. The results of principle component analysis: (a) Projection of the trace elements, C_{org} and C_{carb} loadings on the Factor 1 vs. Factor 2 plot; (б) Biplots of the first two PCs scores: PC1 vs PC2.

Red circles in part (a) – biophilic elements.

Legend see fig. 3.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что среднее содержание биофильных элементов (V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn и Mo) в исследованных пробах меньше, чем в таком референтном объекте, как PAAS, и только величина $Sr_{среднее}$ немного выше, чем в PAAS. Таким образом, распределение биофильных элементов в сопочных илах Северо-Западного Кавказа в целом не отличается от распределения других микроэлементов в них [Маслов, Шевченко, 2020].

Среднее содержание $C_{общ}$ в исследованных пробах составляет $1,87 \pm 0,56$ мас. %, а содержание $C_{орг}$ варьирует от 0,41 до 1,49 мас. %. Между концентрациями таких биофильных элементов, как V, Co, Ni, Mo и Cr и содержанием $C_{орг}$ в сопочных илах наблюдается статистически значимая положительная взаимосвязь. Это предполагает возможность образования названными биофильными элементами и $C_{орг}$ в сопочном иле ГВ достаточно устойчивых соединений.

Анализ взаимосвязей между широким спектром редких и рассеянных (в том числе и биофильных) элементов, $C_{карб}$ и $C_{орг}$ методом главных компонент показал, что на первые две главные компоненты приходится 58,8% общей дисперсии. $C_{карб}$ имеет положительную нагрузку на ГК1, в то время как $C_{орг}$, как правило, находится на противоположной стороне этого фактора; здесь же присутствуют и биофильные элементы. Выявленные факторы могут отражать как состав источников сопочных илов, так и свидетельствовать о том, что содержание микроэлементов в сопочных илах ГВ Северо-Западного Кавказа является в той или иной мере следствием изменения вмещающих пород в грязевулканическом процессе. Однако на сегодняшний день последний вывод остается гипотетическим.

Специалистам хорошо известно, что происхождение продуктов грязевого вулканизма дискуссионно: либо это результат разжижения глинистых пород в грязевулка-

ническом очаге на глубине (причины – трансформация смектита в иллит или появление зон аномально высоких давлений в пластах, механизмов которых насчитывают до 2х десятков), либо это следствие смешения материала при его перемещении к дневной поверхности (причина – воздействие потоков флюидов и выносимых ими обломков на окружающие породы), либо отражение сквозных глубинных потоков углеводородов из мантии. Однако, последняя гипотеза, предполагающая, что грязевые вулканы являются своеобразными «трубами дегазации планеты», имеющимися у нас данными не подкрепляется [Маслов и др., 2021]. Невысокие содержания $C_{орг}$ в сопочных илах ГВ Северо-Западного Кавказа несколько не соотносятся также с классическими представлениями о взаимосвязи процессов грязевого вулканизма и формирования углеводородов, но считать это окончательным выводом у нас пока мало оснований.

Выполненные исследования не были нацелены на решение перечисленных выше проблем. Их основной задачей являлся анализ возможных взаимосвязей между концентрациями биофильных элементов и $C_{орг}$. Однако, и полученные при этом результаты оказались дискуссионными, так как на интегральное содержание любых редких и рассеянных элементов в осадочных породах одновременно или последовательно влияет достаточно много факторов, учесть которые или минимизировать влияние которых весьма трудно. Это, по-видимому, требует дальнейших исследований и предполагает комплексирование самых разных данных.

Литература

1. Алиев Ад.А., Етирмишли Г.Д. Новые данные об извержениях грязевых вулканов в Азербайджане. // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11. № 2. – С. 22–35. DOI: 10.46698/VNC.2021.34.18.002.
2. Геологический словарь. Т. 2. Изд. 2 / Отв. ред. Паффенгольц К.Н. – М.: Недра, 1978. – 447 с.
3. Етирмишли Г.Д., Казымова С.Э. Извержение грязевого вулкана «Локбатан». // Геология и геофизика Юга России. – 2023. – Т. 13. № 1. – С. 22–33. DOI:10.46698/VNC.2023.14.41.002.
4. Копаевич Л.Ф., Бугрова Э.М., Латыпова М.Р. и др. Фораминиферы из глиняной пульпы грязевого вулкана Шуго (Таманский полуостров). // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2022. – № 3. – С. 3–16.
5. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М.: ГЕОС, – 2012. 348 с.
6. Маринин А.В., Расцветаев Л.М. Структурные парагенезисы Северо-Западного Кавказа. Проблемы тектонофизики. М.: ИФЗ РАН, – 2008. С. 191–224.
7. Маслов А.В., Крупенин М.Т., Киселева Д.В. Литогеохимия тонкозернистых алюмосиликокластических пород серебрянской серии венда Среднего Урала. // Геохимия. – 2011. – № 10. – С. 1032–1062.
8. Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких и рассеянных элементов в сопочном иле грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа. // Геохимия. – 2020. – Т. 65. № 9. – С. 886–910.
9. Овсюченко А.Н., Сысолин А.И. Геологические исследования эндогенных природных опасностей Таманского полуострова. // Геология и геофизика Юга России. – 2016. – № 1. – С. 91–101.
10. Российская геологическая энциклопедия. Т. 1 (А–И). – М.-СПб.: ВСЕГЕИ, 2010. – 663 с.
11. Соловов А.П., Матвеев А.А. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: МГУ, – 1985. 232 с.
12. Трихунков Я.И., Бачманов Д.М., Гайдаленок О.В. и др. Новейшее горообразование

в зоне сочленения структур Северо-Западного Кавказа и Керченско-Таманской области. // Геотектоника. – 2019. – № 4. – С. 1–19.

13. Федоров Ю.А. Особенности мониторинга, контроля и прогноз деятельности подводных грязевых вулканов. // Природные и социальные риски в береговой зоне Черного и Азовского морей. М.: Триумф, – 2012. С. 22–32.

14. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ICP-MS). // Литосфера. – 2011. – № 5. – С. 117–123.

15. Ходькова И.А., Гемп С.Д. Распределение лития, рубидия и цезия в твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области. // Геохимия. – 1970. – № 12. – С. 1495–1503.

16. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2012. – № 4. – С. 5–27.

17. Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А., Гнатенко О.В. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. Киев: Наукова думка, – 1992. 200 с.

18. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, – 1986. 152 с.

19. Carvalho L., Monteiro R., Figueira P. et al. Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers. // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 2018. – Vol. 131. – pp. 133–143. DOI: 10.1016/j.dsr.2017.12.003.

20. Ershov V.V., Levin B.V. New data on the material composition of mud volcano products on Kerch peninsula // Doklady Earth Sciences. – 2016. – Vol. 471. No. 1. – pp. 1149–1153. DOI: 10.1134/S1028334X16110027.

21. Mazzini A., Etiope G. Mud volcanism: An updated review. // Earth-Sci. Rev. – 2017. – Vol. 168. – pp. 81–112. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.03.001.

22. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust. // In: Treatise on Geochemistry, 2nd Edition. – 2014. – Vol. 4. – pp. 1–51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6.

23. Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: A new look at old issues (a case study from the Bulganak Field, Northern Black Sea). // Minerals. – 2018. – Vol. 8. Issue 8. – 344. DOI: 10.3390/min8080344.

24. Talas E., Duman M., Kucuksezgin F. et al. Sedimentology and geochemistry of mud volcanoes in the Anaximander Mountain Region from the Eastern Mediterranean Sea. // Marine Pollution Bull. – 2015. – Vol. 95. – pp. 63–71. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.04.042.

25. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, –1985. – pp. 1–312.

References

1. Aliyev Ad.A., Yetirmishli G.D. New data on eruptions of mud volcanoes in Azerbaijan. Geology and Geophysics of Russian South. 2021. Vol. 11. No. 2. pp. 22–35. DOI: 10.46698/VNC.2021.34.18.002. (In Russ.)

2. Geological dictionary. Vol. 2. / 2 d. Paffengolts K.N. Moscow. Nedra. 1978. 447 p. (In Russ.)

3. Yetirmishli G.J., Kazimova S.E. Eruption of the mud volcano “Lokbatan”. Geology and Geophysics of Russian South. 2023. Vol. 13. No. 1. pp. 22–33. DOI: 10.46698/VNC.2023.14.41.002. (In Russ.)

4. Kopaevich L.F., Bugrova E.M., Latypova M.R. et al. Foraminifera from the clay pulp of the Shugo mud volcano (Taman Peninsula). Moscow University Geology Bulletin. 2022. Vol. 3. pp. 3–16. (In Russ.)

5. Lavrushin V.Yu. Subsurface fluids of the Greater Caucasus and its surrounding. Moscow. GEOS. 2012. 348 p. (In Russ.)

6. Marinin A.V., Rastsvetaev L.M. Structural parageneses of the Northwestern Caucasus. In: Problems of tectonophysics. Moscow. IPE RAS. 2008. pp. 191–224. (In Russ.)
7. Maslov A.V., Krupenin M.T., Kiseleva D.V. Litho geochemistry of the Fine-Grained Siliciclastic Rocks of the Vendian Serebryanka Group of the Central Urals. *Geochemistry Int.* 2011. No. 10. pp. 1032–1062. (In Russ.)
8. Maslov A.V., Shevchenko V.P. Systematics of Trace Elements in Sediments from the North-Western Caucasus Mud Volcanoes. *Geochemistry International.* 2020. Vol. 65. No. 9. pp. 886–910. (In Russ.)
9. Ovsyuchenko A.N., Sysolin A.I. Geological studies of endogenous natural hazards of the Taman Peninsula. *Geology and Geophysics of Russian South.* 2016. No. 1. pp. 91–101. (In Russ.)
10. Russian geological encyclopedia. Vol. 1. Moscow–Saint-Petersburg: VSEGEI. 2010. 663 p. (In Russ.)
11. Solovov A.P., Matveev A.A. Geochemical methods for searching ore deposits. Moscow. MSU. 1985. 232 p. (In Russ.)
12. Trikhunkov Y.I., Bachmanov D.M., Gaidalenok O.V. et al. Recent mountain building at the junction zone of the Northwestern Caucasus and intermediate Kerch–Taman region, Russia. *Geotectonics.* 2019. No. 4. pp. 1–19. (In Russ.)
13. Fedorov Yu.A. Monitoring, control and prediction of activity of submarine mud volcanoes. Natural and Social Risks in the Coastal Zone of the Black and Azov Seas. Moscow. Triumph. 2012. pp. 22–32. (In Russ.)
14. Fedorov Yu.N., Maslov A.V., Ronkin Yu.L. Trace element systematic of the eruption products of some mud volcanoes of the Kerch–Taman area: ICP–MS data. *Litosfere.* 2011. No. 5. pp. 117–123. (In Russ.)
15. Khodkova I.A., Gamp S.D. Distribution of lithium, rubidium, and cesium in solid emissions of mud volcanoes of the 587 Kerch–Taman area. *Geokhimiya.* 1970. No. 12. pp. 1495–1503. (In Russ.)
16. Kholodov V.N. Mud volcanoes: distribution and genesis. *Geology and minerals of the World Ocean.* 2012. No. 4. pp. 5–27. (In Russ.)
17. Shnyukov E.F., Gnatenko G.I., Nesterovskii V.A. et al. Mud Volcanism of the Kerch–Taman Area. Kiev. Naukova Dumka. 1992. 200 p. (In Russ.)
18. Shnyukov E.F., Sobolevskii Yu.V., Gnatenko G.I. et al. Mud Volcano of the Kerch–Taman Area (Atlas). K.: Naukova Dumka. 1986. 152 p. (In Russ.)
19. Ershov V.V., Levin B.V. New data on the material composition of mud volcano products on Kerch peninsula. *Doklady Earth Sciences.* 2016. Vol. 471. No. 1. pp. 1149–1153. DOI: 10.1134/S1028334X16110027. (In Russ.)
20. Carvalho L., Monteiro R., Figueira P. et al. Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers.* 2018. Vol. 131. pp. 133–143. DOI: 10.1016/j.dsr.2017.12.003.
21. Mazzini A., Etiope G. Mud volcanism: An updated review. *Earth-Sci. Rev.* 2017. Vol. 168. pp. 81–112. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.03.001.
22. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust. In: *Treatise on Geochemistry*, 2nd Edition. 2014. Vol. 4. pp. 1–51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6.
23. Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: A new look at old issues (a case study from the Bulganak Field, Northern Black Sea). *Minerals.* 2018. Vol. 8. Issue 8. 344. DOI: 10.3390/min8080344.
24. Talas E., Duman M., Kucuksezgin F. et al. Sedimentology and geochemistry of mud volcanoes in the Anaximander Mountain Region from the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bull.* 2015. Vol. 95. pp. 63–71. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.04.042.
25. Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental Crust Its Composition and Evolution.* Oxford. Blackwell. 1985. 1–312 p.