

СИСТЕМАТИКА РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОПОЧНОМ ИЛЕ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

© 2020 г. А. В. Маслов^{a, b, *}, В. П. Шевченко^{c, **}

^aИнститут геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

^bГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^cИнститут океанологии им. П.П. Шишова РАН, Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: vshevch@ocean.ru

Поступила в редакцию 31.07.2019 г.

После доработки 11.11.2019 г.

Принята к публикации 13.11.2019 г.

Сопоставление особенностей распределения редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа с РААС (средний австралийский постарейский глинистый сланец) показало их обеднение многими элементами. В среднемайкопских глинах и в продуктах грязевых вулканов большинство элементов присутствует в сопоставимых количествах. По сравнению с верхнемайкопскими глинами в большинстве проб в заметно повышенных средних концентрациях присутствуют Mo, Sr, Y, Nb и Ba, однако содержание многих элементов, напротив, меньше. Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в валовых пробах сопочного ила не отличается от РААС. На диаграмме La/Sc–Th/Co большинство точек сопочных илов грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа тяготеет к области значений, характерной для продуктов разрушения пород кислого состава. Это подтверждается и локализацией их на диаграммах Cr/Th–Th/Sc и Sc–Th/Sc. Сравнение распределения точек состава продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, Джунгарского бассейна и Андаманских островов позволяет сделать вывод о геохимической неоднородности этих продуктов не только в разных в геодинамическом отношении регионах, но и в пределах названных грязевулканических провинций, что предполагает гетерогенность состава питающих их очагов.

Ключевые слова: Северо-Западный Кавказ, грязевые вулканы, сопочный ил, редкие и рассеянные элементы

DOI: 10.31857/S0016752520080087

ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы Северо-Западного Кавказа и прилегающих регионов являются ярким геологическим феноменом, изучением которого занимались и занимаются многие отечественные специалисты, такие как Г.В. Абиш, А.Д. Архангельский, З.А. Буниат-Заде, Б.М. Валяев, И.Ф. Глазовский, Д.Г. Голубятников, В.А. Горин, Б.В. Григорьянц, И.М. Губкин, И.Н. Гусаков, А.Г. Дурмишьян, М.К. Калинин, И.Л. Каменский, С.А. Ковалевский, В.Ю. Лаврушин, Г.А. Максимович, И.В. Мушкетов, Н.О. Назаров, И.С. Подымов, Р.Р. Рахманов, А.Л. Собисевич, М.И. Суббота, Н.Ю. Успенская,

С.Ф. Федоров, Ю.А. Федоров, В.Е. Хаин, Н.Ю. Халилов, В.Н. Холодов, Н.С. Шатский, Е.Ф. Шнюков, А.А. Якубов и др. (Шнюков и др., 1986, 1992; Холодов, 2002, 2012; Лаврушин, 2012, и ссылки в этих работах). Всего здесь известно более 40 грязевых вулканов, из которых примерно четверть действующие (Шнюков и др., 1986, 1992; Федоров, 2012, 2018). Считается, что в большинстве районов корни грязевых вулканов локализованы на глубинах 6–7 км в глинистых толщах майкопской серии олигоцена–нижнего миоцена; мощность последней в пределах Индоло-Кубанского предгорного прогиба составляет не менее

4–4.5 км. Однако, это, по всей видимости, не всегда так. По данным (Горбатиков и др., 2008, и ссылки там), среди продуктов грязевого вулкана Шуго можно видеть большое количество нижнемеловых сидеритовых конкреций и верхнемеловых мергелей и известняков. Присутствуют среди них также обломки юрских кварцевых порфиров и известняков с кораллами. Авторы цитированной выше работы со ссылкой на публикацию (Кудряшов, 1939, с. 672) указывают, что “В целом в выбросах грязевого вулкана Шуго преобладают меловые породы при подчиненном количестве палеоценовых, верхнемиоценовых (сарматских) и плиоценовых (понтических и киммерийских) и полном отсутствии майкопских”. Микросейсмическое зондирование позволило установить под грязевым вулканом Карabetова гора существование относительно узкой вертикальной низкоскоростной зоны/аномалии, которая рассматривается как насыщенный флюидами подводящий канал (Собищев и др., 2008; Тверитинова и др., 2015). Область питания для названного вулкана располагается на глубинах 4.5–9 км, а указанная зона прослеживается до глубин более 15 км. Грязевые вулканы широко распространены и в прилегающей к Северо-Западному Кавказу акватории Черного и Азовского морей, образуя единую Азово-Черноморскую провинцию (Шнюков и др., 1992).

Каждый из грязевых вулканов многократно проходит взрывную и грифонно-сальзовую стадии (Рахманов, 1987; Шнюков и др., 1992 и др.). С первой связан выброс больших объемов обломков пород и грязевулканических брекчий (последние многими исследователями рассматриваются как “средняя проба” всего разреза, вскрываемого вулканом), а также сопочных илов/пелитов. Рядом специалистами они считаются своеобразным “размолотым” продуктом всех твердых включений грязевулканических брекчий. На грифонно-сальзовой стадии преобладает выделение воды (иногда с пленкой нефти), ила и газов.

Целью наших исследований было сопоставление микроэлементного состава валовых, не разделенных на какие-либо фракции, проб сопочных илов с составами PAAS (Taylor, McLennan, 1985), средне- и верхнемайкопских глин (Sokol et al., 2018), установление возможных различий в составе продуктов разных грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа и их пелитовых/тонких фракций, а также сравнение геохимических характеристик указанных образований с аналогичными образованиями других регионов мира.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ РАБОТ

В литературе имеются немногочисленные данные об особенностях распределения в продуктах грязевого вулканизма редких и рассеянных элементов, в том числе редкоземельных (РЗЭ). Ука-

зывается (преимущественно на основании данных спектрального анализа), что сопочные отложения постоянно заражены В и Мо, концентрации которых не зависят от геохимической специализации пород фундамента вулканов (Шнюков и др., 1992). Отмечается наличие в продуктах грязевых вулканов повышенных концентраций В, Hg, As и Li, что, как предполагается, свидетельствует о значительной глубине залегания их корневой системы (Карасик, Морозов, 1966; Ходькова, Гемп, 1970; Шнюков и др., 1992).

Весьма интересный вывод о возможном механизме формирования сопочных брекчий сделан на основе анализа большого массива их химических составов (основные породообразующие оксиды) В.В. Ершовым и Ю.А. Перстневой (2018). Авторы указанной работы полагают, что “...в процессе деятельности грязевых вулканов происходит преобразование исходного грязевулканического вещества. Интенсивное взаимодействие вода–порода–газ, протекающее в грязевулканическом канале, унифицирует химический состав сопочных брекчий из различных регионов. Можно сказать, что в каналах грязевых вулканов происходит своеобразное химическое выветривание (растворение, гидролиз и др.), в результате которого разрушаются горные породы и качественно изменяется их химический состав с образованием новых минералов” (Ершов, Перстнева, 2018, с. 79–80).

На основе данных ICP-MS анализа в публикации (Федоров и др., 2011) проанализированы некоторые особенности распределения редких и рассеянных элементов в представительных пробах сопочного ила грязевых вулканов Шуго, Тиздар (ранее назывался Синяя Балка) и Семигорский и показано, что многие из них характеризуются не слишком отличающимися от такого референтного геохимического объекта, как PAAS, содержаниями, т.е. сопоставимы с большинством обычных осадочных образований. Величина $(La/Yb)_N$ в исследованных пробах варьирует от ~6.0 до 9.5, деплетирование тяжелыми РЗЭ (ТРЗЭ) не наблюдается. Для сопочного ила характерна отрицательная Eu аномалия (0.7–0.8), а Ce аномалия отсутствует.

В монографии (Лаврушин, 2012) приведены усредненные данные о химическом составе глинистых фракций продуктов грязевого вулканизма Индоло-Кубанского и Среднекуринского предгорных бассейнов, определяемом аллотигенным (наследующим геохимические характеристики источников сноса) и аутигенным (новообразованные/постседиментационные минеральные фазы и сорбированные компоненты) глинистым материалом. Показано, что преимущественно сорбированными являются В, Li, Mn, Мо, I и Вг. Остальные элементы входят в кристаллическую решетку глинистых минералов и могут быть сорбированы на их поверхности.

По данным В.Ю. Лаврушина (2012), для продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа свойственны более высокие концентрации В, Li, Na, Cr, Mo, Sn, Ta, чем это характерно для глинистого материала из грязевых вулканов Грузии.

Полученные методом ICP-MS данные о распределении элементов в валовых пробах продуктов извержений грязевого вулкана Булганак (Керченский п-ов) приведены в статье (Sokol et al., 2018). По ним, сопочный ил представлен “ожигенными/liquefied” среднемайкопскими глинистыми породами. Все пробы имеют пониженные по сравнению с PAAS концентрации К, что обусловлено высоким содержанием в майкопских глинах каолинита. Заметные вариации Са и Sr обусловлены изменчивым количеством аутигенных и биогенных карбонатов, а также присутствием целестина и его Ва разновидности. Пробы сопочного ила обогащены Na и В относительно PAAS. В них также больше по сравнению со средней верхней корой Li, Cs, U, Zn, Co, V, As, Se, Sb, Hg и Cd. Суммарное содержание РЗЭ в глинистых породах майкопа и сопочном иле сопоставимо (110–124 г/т), но в отличие от PAAS пробы последнего несколько деплетированы легкими РЗЭ (ЛРЗЭ). Как и в случае Cs, Rb, Pb, Th, U, Zr, Hf, Nb и Ta, это обусловлено, как полагают авторы публикации (Sokol et al., 2018), разбавляющим эффектом кварца и каолинита.

Годом ранее Ю.Л. Мельчаковым с соавторами (2017) с помощью данных ICP-MS также было выполнено сравнение распределения главных и рассеянных элементов в глинах грязевых вулканов Булганакского грязевого очага и “глинах фона”¹. Оно показало превышение концентраций ряда элементов в первых относительно вторых. Так, для Са, Na и Fe это превышение соответствовало примерно $\times 2$, для Mg и Ti – составляло первые десятки процентов, тогда как для Al и К наблюдалось примерное равенство значений. Концентрация Р, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, W и Hg в продуктах грязевого вулканизма в разы больше, чем в глинах вне вулканического поля, для В, Sb и I – на порядок, для Ta – на два порядка. Авторами установлено, что такие элементы, как Li, Ti, Си, Zn, Y, Zr, Ge и Sr присутствуют в глинах вулканов по сравнению с глинами вне зоны разломов в несколько повышенных концентрациях, а содержания Be, V, Ga, As, Se, Br, Rb, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, всех лантаноидов, Hf, Os, Ir, Pt, Tl, Th и U сопоставимы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящем сообщении рассматривается полученное методом ICP-MS распределение редких

¹ Эти породы авторы указанной публикации определяют как “глины вне зоны разломов” (Мельчаков и др., 2017, с. 358), но более подробная информация отсутствует.

и рассеянных элементов в отобранных нами в 2015–2017 гг. валовых пробах алевро-пелитового сопочного ила грязевых вулканов Миска, Гефест (ранее назывался Гнилая), Разнокольский и Школьный (данные публикуются впервые), Семигорский, Шуго (данные расширены по сравнению с (Федоров и др., 2011)) и Тиздар (Синяя Балка) (рис. 1, 2). GPS-координаты мест отбора проб приведены в табл. 1.

Пробы жидкого ила отбирали из действующих грифонов изученных грязевых вулканов в полимерные стерильные контейнеры для биоматериалов, используя одноразовые полиэтиленовые перчатки. В лаборатории пробы хранились в холодильнике. Гранулометрический состав оценивали в смеслях. Во всех пробах преобладали пелитовые частицы с примесью алеврита. 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.

Определение содержаний редких и рассеянных элементов проведено методом ICP-MS на масс-спектрометре ELAN-9000 в ИГГ УрО РАН (аналитики – Д.В. Киселева, Н.В. Чередниченко и Л.К. Дерюгина) по методике, близкой к описанной в работе (Маслов и др., 2011). Перед анализом пробы не подвергались предварительной обработке. Пределы обнаружения редких, редкоземельных и высокозарядных элементов составляли от 0.005 до 0.1 г/т при точности анализа 3–7 отн. %.

Для сравнения привлечены: 1) аналогичные сведения по продуктам извержений грязевого вулкана Булганак, Керченский полуостров, по (Sokol et al., 2018); 2) приведенные в монографии В.Ю. Лаврушина (2012) данные о содержаниях широкого спектра редких и рассеянных элементов в тонкой (глинистой) фракции, выделенной из продуктов извержения ряда грязевых вулканов Таманского полуострова; 3) сведения о распределении редких и рассеянных элементов в продуктах грязевых вулканов, расположенных вблизи южной границы бассейна Junggar, Северо-Западный Китай (Nakada et al., 2011; Wan et al., 2015), а также на Андаманских островах (островная дуга Санда, Малайский архипелаг) (Vignesh et al., 2016) и в ряде других регионов. К сожалению, такого рода информации в доступной нам литературе оказалось весьма и весьма немного.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВАЛОВЫХ ПРОБ СОПОЧНОГО ИЛА

Распределение элементов относительно PAAS

Сравнение содержаний редких и рассеянных элементов в PAAS и в сопочном иле показывает, что в продуктах большинства исследованных гря-

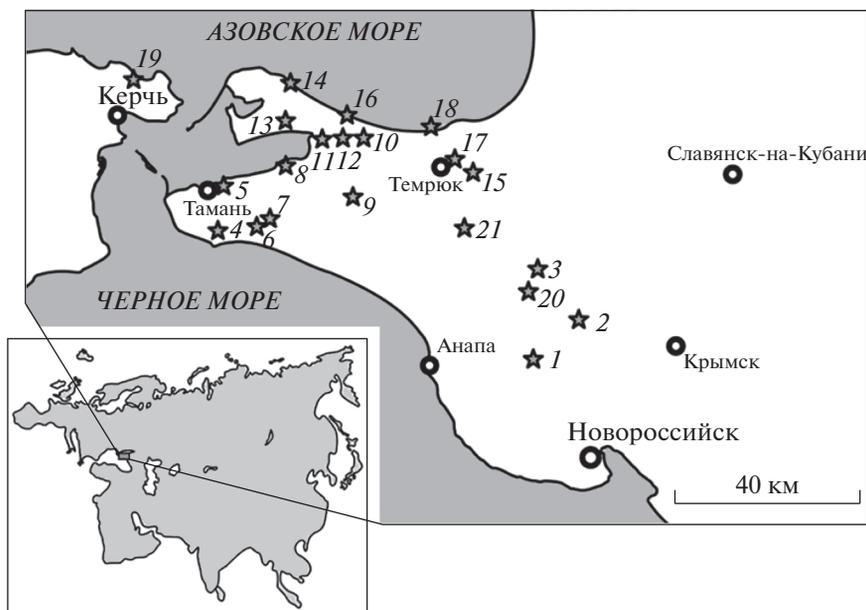


Рис. 1. Положение грязевых вулканов, распределение редких и рассеянных элементов в продуктах которых, рассматривается в данной работе. 1 – Семигорский; 2 – Гладковский; 3 – Шуго; 4 – Черноморское пекло; 5 – Карабетовский; 6 – Бугазский; 7 – Поливадина; 8 – Шапурский; 9 – Южно-Нефтяной; 10 – Ахтанизовский; 11 – Западные Цимбалы; 12 – Восточные Цимбалы; 13 – Фонталовский; 14 – Кучугурский; 15 – Гефест (Гнилая); 16 – Тиздар (Синяя Балка); 17 – Миска; 18 – Голубицкий; 19 – Булганак; 20 – Школьный; 21 – Разнокольский.

зевых вулканов Северо-Западного Кавказа в заметно меньших (<0.50 PAAS) концентрациях присутствуют Rb и Cs. Средние содержания легких и тяжелых лантаноидов во многих случаях также меньше, чем 0.50 PAAS, а в сопочном иле грязевого вулкана Разнокольский все РЗЭ присутствуют в заметно меньшем количестве, чем в PAAS (табл. 2, рис. 3). Наиболее близки к PAAS по средним содержаниям большинства редких и рассеянных элементов продукты грязевых вулканов Семигорский и Тиздар (Синяя Балка). Средние содержания Mo в сопочном иле вулканов Миска, Семигорский, Гефест (Гнилая), Школьный и Разнокольский варьируют от 1.50 до 13.14 PAAS, тогда как для продуктов грязевых вулканов Тиздар (Синяя Балка), Шуго и Булганак средние содержания Mo сопоставимы с PAAS (соответственно 0.88 , 0.68 и 0.95 PAAS). Очевидно, что наблюдаемые здесь и при сравнении со средне- и верхнемайкопскими глинами вариации спектров относительно друг друга в какой-то мере обусловлены разным количеством глинистого материала в пробах, а также, возможно, связаны с некоторым изменением состава продуктов грязевого вулканизма с течением времени (так между отбором проб vlk-1 и гвс-2 на вулкане Семигорский прошло более 10 лет). Распределение редких и рассеянных элементов в сопочном иле грязевого вулкана Булганак (Керченский полуостров) принципиально не отличается от такового для грязевых вулканов Таманского полуострова.

При нормировании на PAAS можно видеть несколько особенностей спектров распределения РЗЭ в продуктах грязевого вулканизма. В большинстве случаев спектры лантаноидов в последних близки к распределению их в среднем постаршейском австралийском глинистом сланце, характеризуются весьма небольшой положительной Eu аномалией (рис. 4). При этом в некоторых образцах присутствуют отрицательные Се аномалии (в сопочном иле грязевых вулканов Шуго и Разнокольский значения Se/Se^* равны и составляют 0.71), наблюдается дефицит ЛРЗЭ (грязевой вулкан Семигорский, $(La/Yb)_{PAAS} = 0.46-0.70$) или ТРЗЭ (грязевой вулкан Булганак, $(La/Yb)_{PAAS}$ — от 1.30 до 1.55). Глины майкопа сопоставимы с PAAS по характеру распределения лантаноидов.

Распределение элементов относительно среднемайкопских глин

Сопоставление средних концентраций редких и рассеянных элементов в продуктах грязевого вулканизма и в среднемайкопских глинах, по (Sokol et al., 2018), показывает, что подавляющее большинство элементов присутствует и в сопочном иле и в глинах в сопоставимых количествах ($0.5-1.5 \times$ глины среднего майкопа) (рис. 5). Исключениями являются для грязевого вулкана Тиздар (Синяя Балка) Cu ($=0.40 \times$ глины среднего майкопа) и Sr ($=1.73 \times$ глины среднего майкопа). В сопочном иле вулкана Шуго средние содержа-



Рис. 2. Общий вид и детали мест отбора проб сопочного ила на некоторых из исследованных грязевых вулканах (а – Гефест (Гнилая); б, в – Миска; г, д – Семигорский; е – Школьный).

Таблица 1. Координаты авторских точек отбора проб сопочного ила

Грязевой вулкан	Номер образца	Координаты	
		Широта, с.ш.	Долгота, в.д.
Шуго	Ш-5-2	45°04.242'	37°36.646'
	Ш-5-1	45°04.242'	37°36.646'
	Ш-4-2	45°04.252'	37°36.648'
	Ш-4-1	45°04.252'	37°36.648'
	Ш-1-2	45°04.194'	37°36.676'
	Ш-1-1	45°04.194'	37°36.676'
	Ш-2-3	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-2-2	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-2-21	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-2-22	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-2-1	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-2-5	45°04.238'	37°36.705'
	Ш-6-1	45°04.223'	37°36.680'
	Ш-8-2	45°04.212'	37°36.626'
	Ш-8-1	45°04.212'	37°36.626'
	Миска	ГВМ-11	45°16.691'
ГВМ-1		45°16.691'	37°23.247'
ГВМ-2		45°16.691'	37°23.247'
Семигорский	ГВС-31	44°54.068'	37°35.876'
	ГВС-3	44°54.068'	37°35.876'
	ГВС-1	44°54.071'	37°35.860'
	ГВС-11	44°54.071'	37°35.860'
	ГВС-21	44°54.069'	37°35.868'
	ГВС-2	44°54.069'	37°35.868'
Гефест (Гнилая)	ГВГ-3	45°15.178'	37°26.317'
	ГВГ-2	45°15.232'	37°26.104'
	ГВГ-1	45°15.204'	37°26.180'
Школьный	ГВШ-1	45°01.706'	37°35.132'
	ГВШ-2	45°01.702'	37°35.135'
Разнокольский	ВПШ_Разн	45°08.659'	37°35.065'

ния $\leq 0.50 \times$ глины среднего майкопа присущи Sc, Sr и Ni, а содержаниями выше $0.50 \times$ глины среднего майкопа характеризуются Sr, Cs и Ba. Примерно такое же распределение редких и рассеянных элементов характерно для продуктов грязевого вулкана Гефест (Гнилая). В сопочном иле грязевого вулкана Миска средние содержания Mo и U превышают их содержания в глинах среднего майкопа соответственно в 3.68 и 1.55 раза, тогда как параметр $La_{\text{среднее}}$ равен всего $0.44 \times$ глины среднего майкопа. Сопочный ил вулкана Семигорский обладает повышенными против среднемайкопских глин средними концентрациями Sr, Mo, Ba и U; ни для одного из других, рассматри-

ваемых нами в этом разделе элементов, не характерны при этом средние содержания $\leq 0.50 \times$ глины среднего майкопа. Продукты грязевого вулкана Школьный выделяются весьма высокими средними концентрациями Mo (порядка $13 \times$ глины среднего майкопа), тогда как среднее содержание La, Ce и Nd в них составляет менее половины от концентраций названных элементов в глинах среднего майкопа. В продуктах грязевого вулканизма вулкана Разнокольский концентрации ниже $0.50 \times$ глины среднего майкопа присущи существенно большему числу элементов (Sc, Ni, Cu, Sr, Y, всем лантаноидам, а также Th); только концентрация Mo здесь, как и в сопочном иле вулкана Школь-

Таблица 2. Содержание редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа, г/т

Элементы	Грязевой вулкан														Миска						
	Шуго														Пробы						
	Пробы														Среднее и СО						
	Ш-3	Ш-5-2	Ш-5-1	Ш-4-2	Ш-4-1	Ш-1-2	Ш-1-1	Ш-2-3	Ш-2-2	Ш-2-21	Ш-2-22	Ш-2-1	Ш-2-5	Ш-6-1	Ш-8-2	Ш-8-1	Среднее и СО	ГВМ-II	ГВМ-1	ГВМ-2	Среднее и СО
Li	0.42	1.14	1.02	1.10	0.90	0.94	0.69	0.09	0.80	0.78	0.70	0.62	0.07	0.64	0.67	0.55	0.69 ± 0.31	0.95	0.71	0.73	0.80 ± 0.14
Sc	1.89	0.57	0.57	0.53	0.49	0.48	0.42	0.10	0.46	0.46	0.43	0.42	0.12	0.44	0.41	0.38	0.51 ± 0.39	1.03	1.15	0.74	0.97 ± 0.21
V	1.91	0.56	0.57	0.48	0.51	0.49	0.41	0.05	0.45	0.44	0.42	0.42	0.07	0.44	0.41	0.39	0.50 ± 0.40	1.15	0.91	0.90	0.98 ± 0.14
Cr	2.34	0.61	0.62	0.54	0.56	0.53	0.47	0.03	0.52	0.48	0.44	0.45	0.07	0.48	0.43	0.42	0.56 ± 0.50	1.08	0.85	0.85	0.93 ± 0.13
Co	1.39	0.47	0.51	0.42	0.45	0.43	0.45	0.13	0.43	0.42	0.39	0.38	0.13	0.41	0.37	0.34	0.44 ± 0.27	0.98	0.84	0.72	0.85 ± 0.13
Ni	2.75	0.68	0.72	0.61	0.66	0.60	0.61	0.29	0.63	0.58	0.57	0.55	0.20	0.59	0.54	0.51	0.69 ± 0.57	1.05	0.87	0.76	0.89 ± 0.15
Cu	1.67	0.91	0.96	0.79	0.87	0.78	0.75	0.06	0.79	0.76	0.71	0.72	0.12	0.76	0.71	0.78	0.76 ± 0.35	1.02	0.86	0.72	0.87 ± 0.15
Zn	1.98	0.83	0.84	0.83	0.77	0.71	0.65	0.10	0.72	0.68	0.65	0.65	0.18	0.66	0.63	0.61	0.72 ± 0.40	1.13	0.97	0.94	1.01 ± 0.10
Ga	2.40	0.83	0.84	0.71	0.77	0.71	0.59	0.06	0.67	0.65	0.62	0.64	0.11	0.65	0.62	0.58	0.72 ± 0.50	1.25	1.05	0.93	1.08 ± 0.16
Rb	1.69	0.56	0.65	0.54	0.36	0.51	0.49	0.05	0.50	0.54	0.52	0.54	0.10	0.57	0.54	0.52	0.54 ± 0.35	0.41	0.37	0.27	0.35 ± 0.07
Sr	3.60	1.25	1.39	1.49	1.11	1.35	1.49	3.25	1.19	1.22	1.14	1.15	3.37	1.20	1.31	1.15	1.67 ± 0.87	0.92	0.83	0.66	0.80 ± 0.13
Y	1.79	0.51	0.53	0.49	0.46	0.49	0.50	0.30	0.48	0.47	0.45	0.46	0.29	0.46	0.44	0.42	0.53 ± 0.34	0.60	0.54	0.52	0.56 ± 0.04
Zr	1.22	0.45	0.45	0.38	0.47	0.42	0.40	0.05	0.40	0.39	0.37	0.40	0.10	0.38	0.36	0.33	0.41 ± 0.25	0.66	0.62	0.52	0.60 ± 0.08
Nb	2.00	0.62	0.69	0.55	0.63	0.57	0.51	0.05	0.55	0.55	0.52	0.55	0.10	0.55	0.52	0.49	0.59 ± 0.41	0.69	0.65	0.55	0.63 ± 0.07
Mo	2.20	0.77	0.71	0.66	0.59	0.76	0.84	0.10	0.68	0.62	0.60	0.55	0.11	0.62	0.58	0.42	0.68 ± 0.46	4.10	3.89	3.06	3.68 ± 0.55
Sn	1.37	0.70	0.77	0.66	0.72	0.68	0.59	0.06	0.66	0.69	0.67	0.73	0.11	0.75	0.71	0.71	0.66 ± 0.28	0.52	0.50	0.55	0.52 ± 0.03
Cs	1.08	0.58	0.60	0.59	0.55	0.57	0.49	0.04	0.54	0.56	0.55	0.61	0.06	0.63	0.62	0.58	0.54 ± 0.23	0.34	0.34	0.35	0.34 ± 0.01
Ba	2.07	1.03	1.10	1.08	1.03	1.10	1.05	0.24	1.02	1.07	1.05	1.11	0.34	1.09	1.21	1.11	1.04 ± 0.39	0.54	0.54	0.51	0.53 ± 0.02
La	1.63	0.80	0.88	0.78	0.65	0.77	0.75	0.22	0.75	0.83	0.83	0.87	0.30	0.92	0.87	0.86	0.79 ± 0.30	0.38	0.35	0.39	0.37 ± 0.02

Таблица 2. Продолжение

Элементы	Грязевой вулкан														Миска						
	Шуго														Пробы						
	Пробы														Среднее и СО						
	Ш-3	Ш-5-2	Ш-5-1	Ш-4-2	Ш-4-1	Ш-1-2	Ш-1-1	Ш-2-3	Ш-2-2	Ш-2-21	Ш-2-22	Ш-2-1	Ш-2-5	Ш-6-1	Ш-8-2	Ш-8-1	Среднее и СО	ГВМ-II	ГВМ-I	ГВМ-2	Среднее и СО
Ce	1.61	0.81	0.87	0.76	0.66	0.77	0.77	0.14	0.74	0.83	0.82	0.86	0.28	0.91	0.88	0.86	0.79 ± 0.31	0.39	0.36	0.40	0.38 ± 0.02
Pr	1.73	0.84	0.91	0.81	0.74	0.78	0.80	0.18	0.76	0.86	0.86	0.91	0.30	0.92	0.92	0.87	0.82 ± 0.32	0.42	0.39	0.44	0.42 ± 0.03
Nd	1.78	0.84	0.90	0.84	0.74	0.81	0.83	0.19	0.78	0.88	0.87	0.91	0.31	0.95	0.96	0.90	0.84 ± 0.33	0.41	0.40	0.45	0.42 ± 0.03
Sm	1.98	0.92	0.99	0.95	0.84	0.93	0.95	0.23	0.89	0.97	0.97	1.01	0.37	1.07	1.06	1.01	0.95 ± 0.36	0.52	0.50	0.57	0.53 ± 0.04
Eu	2.38	1.10	1.19	1.12	1.00	1.11	1.17	0.32	1.03	1.15	1.17	1.19	0.46	1.24	1.32	1.24	1.14 ± 0.43	0.68	0.65	0.76	0.69 ± 0.06
Gd	1.97	0.87	0.95	0.85	0.80	0.89	0.95	0.33	0.87	0.92	0.92	0.97	0.44	1.03	0.99	1.02	0.92 ± 0.34	0.67	0.63	0.74	0.68 ± 0.06
Tb	1.72	0.71	0.80	0.71	0.70	0.73	0.79	0.29	0.74	0.77	0.75	0.81	0.38	0.81	0.82	0.81	0.77 ± 0.30	0.52	0.51	0.58	0.54 ± 0.04
Dy	1.62	0.71	0.77	0.72	0.64	0.71	0.73	0.32	0.70	0.72	0.71	0.79	0.40	0.75	0.78	0.75	0.74 ± 0.27	0.48	0.47	0.53	0.49 ± 0.03
Ho	1.62	0.63	0.68	0.65	0.59	0.65	0.67	0.31	0.64	0.66	0.66	0.69	0.35	0.71	0.71	0.67	0.68 ± 0.28	0.46	0.46	0.50	0.48 ± 0.02
Er	1.56	0.68	0.70	0.69	0.64	0.69	0.72	0.32	0.68	0.69	0.69	0.71	0.36	0.75	0.76	0.71	0.71 ± 0.26	0.48	0.47	0.51	0.48 ± 0.02
Tm	1.65	0.74	0.74	0.73	0.71	0.75	0.75	0.32	0.74	0.75	0.75	0.78	0.38	0.80	0.78	0.77	0.76 ± 0.28	0.48	0.49	0.53	0.50 ± 0.03
Yb	1.65	0.71	0.73	0.70	0.71	0.72	0.72	0.30	0.73	0.74	0.73	0.77	0.35	0.77	0.79	0.75	0.74 ± 0.28	0.47	0.48	0.50	0.48 ± 0.01
Lu	2.01	0.77	0.81	0.75	0.77	0.80	0.76	0.30	0.79	0.81	0.82	0.84	0.37	0.85	0.86	0.81	0.82 ± 0.36	0.50	0.50	0.53	0.51 ± 0.02
Hf	1.52	0.69	0.70	0.63	0.77	0.71	0.69	0.07	0.71	0.71	0.72	0.77	0.17	0.75	0.72	0.69	0.69 ± 0.30	0.57	0.58	0.56	0.57 ± 0.01
Pb	1.92	1.00	1.06	0.96	1.03	1.03	0.96	0.22	1.03	1.03	1.05	1.09	1.07	1.15	1.12	1.11	1.05 ± 0.31	0.81	0.84	0.85	0.83 ± 0.02
Bi	1.32	1.31	1.64	1.27	1.38	1.38	1.21	0.17	1.29	1.33	1.38	1.44	0.30	1.46	1.52	1.39	1.24 ± 0.41	0.91	0.92	0.92	0.92 ± 0.02
Th	1.99	0.79	0.84	0.83	0.69	0.80	0.73	0.06	0.77	0.81	0.82	0.87	0.14	0.88	0.89	0.85	0.80 ± 0.40	0.33	0.33	0.38	0.35 ± 0.03
U	1.69	0.90	0.93	0.93	0.89	0.98	0.83	0.15	0.92	0.94	0.94	0.96	0.33	0.96	0.97	0.91	0.89 ± 0.32	0.94	0.98	1.05	0.99 ± 0.06

Таблица 2. Продолжение

Элементы	Грязевой вулкан											Гефест (Гнилая)		
	Семигорский						Пробы					Среднее и СО		
	ГВС-31	ГВС-3	ГВС-1	ГВС-11	ГВС-21	ГВС-2	ГВС-3	vk-1	Среднее и СО			ГВГ-3	ГВГ-2	ГВГ-1
Li	0.67	0.67	0.73	0.76	0.81	0.74	0.60	0.20	0.65 ± 0.19	0.58	0.81	0.62	0.67 ± 0.13	
Sc	0.76	0.76	0.65	0.70	0.88	0.81	0.90	1.75	0.90 ± 0.35	0.66	0.72	0.72	0.70 ± 0.04	
V	0.57	0.54	0.60	0.59	0.96	0.80	0.73	1.38	0.77 ± 0.29	0.63	0.58	0.67	0.63 ± 0.04	
Cr	0.57	0.56	0.62	0.60	0.88	0.80	0.68	1.84	0.82 ± 0.43	0.67	0.56	0.74	0.66 ± 0.09	
Co	0.67	0.66	0.62	0.59	0.79	0.70	0.76	1.69	0.81 ± 0.36	0.57	0.55	0.63	0.59 ± 0.04	
Ni	0.96	0.93	0.90	0.84	0.82	0.75	0.83	3.19	1.15 ± 0.82	0.59	0.65	0.64	0.63 ± 0.03	
Cu	1.34	1.32	1.27	1.21	0.80	0.59	0.89	2.45	1.23 ± 0.56	0.47	1.00	0.53	0.67 ± 0.29	
Zn	1.36	1.33	1.12	1.09	1.06	0.72	0.71	2.48	1.23 ± 0.56	0.60	0.84	0.73	0.72 ± 0.12	
Ga	0.77	0.77	0.86	0.81	1.05	0.90	0.77	2.41	1.04 ± 0.56	0.79	0.78	0.79	0.79 ± 0.01	
Rb	0.51	0.51	0.18	0.27	0.37	0.23	0.37	1.22	0.46 ± 0.33	0.27	0.46	0.15	0.29 ± 0.15	
Sr	2.32	2.31	2.01	1.93	0.86	0.56	0.98	4.64	1.95 ± 1.29	0.77	2.57	0.89	1.41 ± 1.01	
Y	0.76	0.72	0.67	0.69	0.61	0.42	0.75	1.87	0.81 ± 0.44	0.45	0.62	0.53	0.53 ± 0.09	
Zr	0.48	0.45	0.47	0.47	0.55	0.53	0.59	1.50	0.63 ± 0.35	0.46	0.42	0.56	0.48 ± 0.07	
Nb	0.63	0.61	0.67	0.66	0.60	0.62	0.61	1.88	0.78 ± 0.44	0.49	0.58	0.64	0.57 ± 0.07	
Mo	1.26	1.25	0.97	0.94	3.34	1.04	12.57	2.38	2.97 ± 3.97	2.83	0.60	1.06	1.50 ± 1.18	
Sn	0.40	0.39	0.46	0.45	0.52	0.50	0.45	1.32	0.56 ± 0.31	0.44	0.44	0.47	0.45 ± 0.02	
Cs	0.26	0.26	0.21	0.25	0.36	0.25	0.29	0.77	0.33 ± 0.18	0.26	0.31	0.22	0.26 ± 0.04	
Ba	1.57	1.59	1.45	1.48	0.52	0.40	0.70	2.84	1.32 ± 0.79	0.49	1.93	0.49	0.97 ± 0.83	
La	0.59	0.59	0.52	0.75	0.44	0.21	0.50	1.77	0.67 ± 0.47	0.31	0.64	0.36	0.43 ± 0.18	
Ce	0.59	0.60	0.53	0.76	0.44	0.25	0.50	1.67	0.67 ± 0.43	0.30	0.63	0.36	0.43 ± 0.18	
Pr	0.61	0.63	0.57	0.59	0.48	0.30	0.57	1.91	0.71 ± 0.50	0.36	0.66	0.41	0.48 ± 0.16	
Nd	0.59	0.60	0.55	0.57	0.47	0.32	0.57	1.91	0.70 ± 0.50	0.37	0.63	0.41	0.47 ± 0.14	
Sm	0.66	0.68	0.65	0.66	0.60	0.45	0.74	2.18	0.83 ± 0.55	0.48	0.70	0.52	0.57 ± 0.12	
Eu	0.87	0.91	0.84	0.87	0.78	0.60	0.97	2.85	1.09 ± 0.72	0.65	0.95	0.69	0.76 ± 0.16	
Gd	0.94	0.96	0.87	0.87	0.78	0.56	0.95	2.31	1.03 ± 0.53	0.61	0.94	0.68	0.74 ± 0.18	
Tb	0.64	0.64	0.58	0.61	0.60	0.48	0.77	2.02	0.79 ± 0.50	0.48	0.62	0.55	0.55 ± 0.07	
Dy	0.58	0.57	0.52	0.55	0.56	0.44	0.72	1.82	0.72 ± 0.45	0.45	0.56	0.51	0.50 ± 0.06	
Ho	0.54	0.54	0.50	0.53	0.52	0.43	0.70	1.83	0.70 ± 0.46	0.42	0.53	0.49	0.48 ± 0.06	
Er	0.56	0.54	0.52	0.54	0.54	0.45	0.72	1.68	0.69 ± 0.41	0.43	0.54	0.50	0.49 ± 0.06	
Tm	0.56	0.56	0.54	0.58	0.55	0.47	0.75	1.77	0.72 ± 0.43	0.46	0.55	0.54	0.52 ± 0.05	
Yb	0.54	0.53	0.51	0.54	0.53	0.46	0.72	1.71	0.69 ± 0.42	0.45	0.53	0.53	0.50 ± 0.04	
Lu	0.57	0.56	0.55	0.56	0.56	0.49	0.75	2.19	0.78 ± 0.58	0.48	0.56	0.55	0.53 ± 0.04	
Hf	0.41	0.40	0.42	0.45	0.55	0.53	0.64	1.55	0.62 ± 0.39	0.49	0.43	0.60	0.51 ± 0.09	
Pb	0.57	0.57	0.55	0.55	0.83	0.71	0.84	2.10	0.84 ± 0.52	0.69	0.54	0.69	0.64 ± 0.09	
Bi	0.84	0.84	0.78	0.77	0.89	0.81	0.88	1.98	0.97 ± 0.41	0.71	0.68	0.71	0.70 ± 0.02	
Th	0.50	0.50	0.48	0.50	0.39	0.34	0.47	1.83	0.63 ± 0.49	0.30	0.52	0.34	0.39 ± 0.12	
U	0.60	0.60	0.65	0.67	1.00	0.67	1.70	2.09	0.99 ± 0.58	0.73	0.64	0.75	0.71 ± 0.06	

Таблица 2. Окончание

Элементы	Грязевой вулкан										Среднее и СО	
	Школьный					Тизлар (Синяя Балка)		Разнокольский		Булганак		
	Пробы		Среднее	Проба		Проба		Проба		Пробы		
	ГВШ-1	ГВШ-2		vk-4	ВПШ_Разн	В-3-4	О-1-2	202-2				
Li	0.72	0.82	0.77	0.11	0.43	—	1.08	—	—	—	—	1.05 ± 0.07
Sc	0.78	0.71	0.75	0.67	0.42		0.74	1.11	0.68	0.67	0.67	0.70 ± 0.04
V	0.94	1.03	0.99	0.61	0.72		0.82	0.78	0.78	0.76	0.76	0.78 ± 0.03
Cr	0.78	0.85	0.81	0.76	0.70		0.90	0.93	0.93	0.84	0.84	0.89 ± 0.05
Co	0.72	0.74	0.73	0.61	0.57		0.89	0.77	0.77	0.80	0.80	0.82 ± 0.06
Ni	0.82	0.84	0.83	1.06	0.61		0.48	0.48	0.48	0.44	0.44	0.47 ± 0.02
Cu	0.83	0.90	0.86	0.33	0.41		1.12	1.58	1.58	1.34	1.34	1.34 ± 0.23
Zn	0.75	0.92	0.83	0.93	0.59		0.71	0.65	0.65	0.63	0.63	0.66 ± 0.04
Ga	0.88	0.99	0.93	0.88	0.56		0.53	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49 ± 0.03
Rb	0.36	0.32	0.34	0.47	0.54		0.89	1.57	1.57	2.89	2.89	1.78 ± 1.02
Sr	0.49	0.46	0.48	1.57	0.37		0.44	0.47	0.47	0.45	0.45	0.45 ± 0.01
Y	0.53	0.38	0.46	0.99	0.23		—	—	—	—	—	—
Zr	0.49	0.51	0.50	0.72	0.80		0.39	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38 ± 0.01
Nb	0.53	0.56	0.54	0.96	0.78		0.75	1.27	1.27	0.83	0.83	0.95 ± 0.28
Mo	13.51	12.76	13.14	0.88	11.20		0.47	0.46	0.46	0.45	0.45	0.46 ± 0.01
Sn	0.55	0.71	0.63	0.76	0.53		0.53	0.36	0.36	0.35	0.35	0.41 ± 0.10
Cs	0.39	0.41	0.40	0.32	0.30		0.45	0.42	0.42	0.58	0.58	0.48 ± 0.08
Ba	0.50	0.52	0.51	0.74	0.30		0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
La	0.37	0.29	0.33	0.64	0.15		0.55	0.53	0.53	0.55	0.55	0.54 ± 0.01
Ce	0.36	0.28	0.32	0.63	0.12		0.59	0.60	0.60	0.59	0.59	0.59 ± 0.01
Pr	0.42	0.35	0.38	0.69	0.18		0.59	0.56	0.56	0.58	0.58	0.58 ± 0.01
Nd	0.44	0.35	0.39	0.74	0.19		0.78	0.71	0.71	0.72	0.72	0.74 ± 0.04
Sm	0.57	0.46	0.52	1.02	0.25		0.86	0.69	0.69	0.81	0.81	0.79 ± 0.08
Eu	0.75	0.61	0.68	1.07	0.30		0.73	0.73	0.73	0.74	0.74	0.73 ± 0.01
Gd	0.71	0.56	0.63	0.95	0.30		0.61	0.59	0.59	0.63	0.63	0.61 ± 0.02
Tb	0.58	0.45	0.52	0.82	0.24		0.59	0.53	0.53	0.54	0.54	0.55 ± 0.03
Dy	0.54	0.43	0.48	0.81	0.25		0.51	0.47	0.47	0.46	0.46	0.48 ± 0.03
Ho	0.51	0.42	0.46	0.75	0.24		0.40	0.45	0.45	0.40	0.40	0.42 ± 0.03
Er	0.54	0.42	0.48	0.70	0.25		0.49	0.40	0.40	0.42	0.42	0.44 ± 0.05
Tm	0.58	0.45	0.51	0.75	0.25		0.37	0.33	0.33	0.40	0.40	0.37 ± 0.03
Yb	0.56	0.45	0.51	0.74	0.24		0.44	0.32	0.32	0.47	0.47	0.41 ± 0.08
Lu	0.60	0.46	0.53	0.88	0.25		1.01	2.38	2.38	1.31	1.31	1.56 ± 0.72
Hf	0.56	0.58	0.57	0.73	0.59		0.85	0.77	0.77	0.80	0.80	0.81 ± 0.04
Pb	0.76	0.76	0.76	0.99	0.69		0.76	0.64	0.64	0.68	0.68	0.69 ± 0.06
Bi	0.88	0.94	0.91	0.55	0.87		0.56	0.69	0.69	0.56	0.56	0.61 ± 0.07
Th	0.39	0.34	0.37	0.60	0.14		1.15	1.23	1.23	1.09	1.09	1.15 ± 0.07
U	1.87	1.72	1.80	0.58	0.75							

Примечания. Прочерк – нет данных. СО – стандартное отклонение.

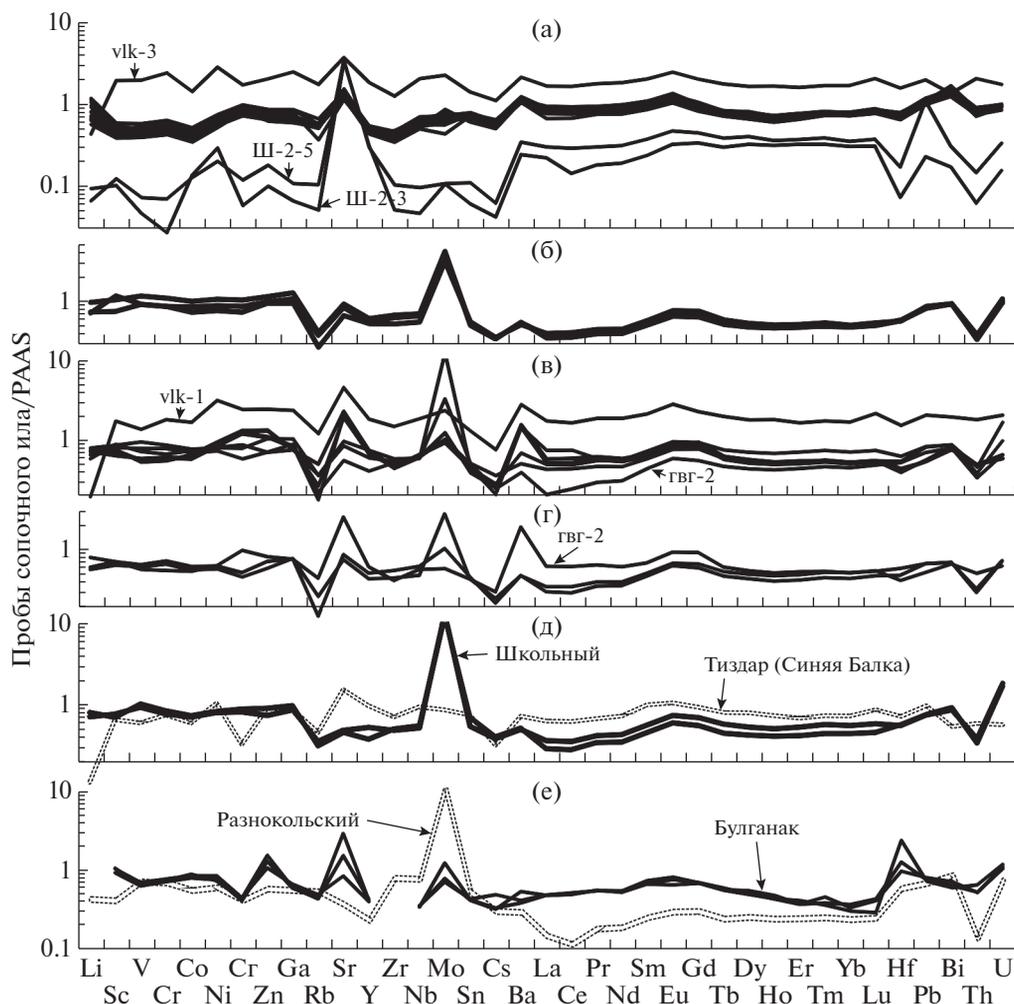


Рис. 3. Нормированное к РААС распределение редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа. Грязевые вулканы: а – Шуто; б – Миска; в – Семигорский; г – Гефест (Гнилая); д – Школьный и Тиздар (Синяя Балка); е – Разнокольский и Булганак (Керченский п-ов).

ный, составляет более $10 \times$ глины среднего майкопа. Не отличается существенно от приведенных выше примеров и сопочный ил грязевого вулкана Булганак, в котором в повышенных относительно глины среднего майкопа концентрациях присутствуют Cs и U, а пониженные свойственны Yb и Lu.

Нормирование РЗЭ в продуктах грязевого вулканизма на содержание их в среднемайкопских глинах показывает, что в большинстве случаев в них присутствует несколько меньше легких и несколько больше средних лантаноидов. Так, для вулкана Шуто параметр $(La/Sm)_{РААС\text{среднее}}$ равен 0.99 ± 0.05 , для вулкана Семигорского – 0.94 ± 0.23 , для вулкана Гефест (Гнилая) – 0.87 ± 0.16 ; соответственно значения $(Gd/Yb)_{РААС\text{среднее}}$ для тех же грязевых вулканов составляют 1.04 ± 0.06 , 1.28 ± 0.18 и 1.23 ± 0.23 .

Распределение элементов относительно верхнемайкопских глин

Распределение редких и рассеянных элементов в продуктах грязевого вулканизма, нормированное на содержание этих элементов в верхнемайкопских глинах, по (Sokol et al., 2018), характеризуется примерно теми же особенностями, что описаны выше (табл. 3). В большинстве случаев в существенно повышенных средних концентрациях присутствуют Mo, Sr, Y, Nb и Ba. Многие элементы, напротив, содержатся в заметно меньших концентрациях, чем в верхнемайкопских глинах. Например, для сопочного ила вулкана Школьный это Sc, Cr, Zn, Rb, Y, La...Eu, Tb, Dy, Hf и Th.

Распределение РЗЭ в валовых пробах относительно верхнемайкопских глин несколько иное,

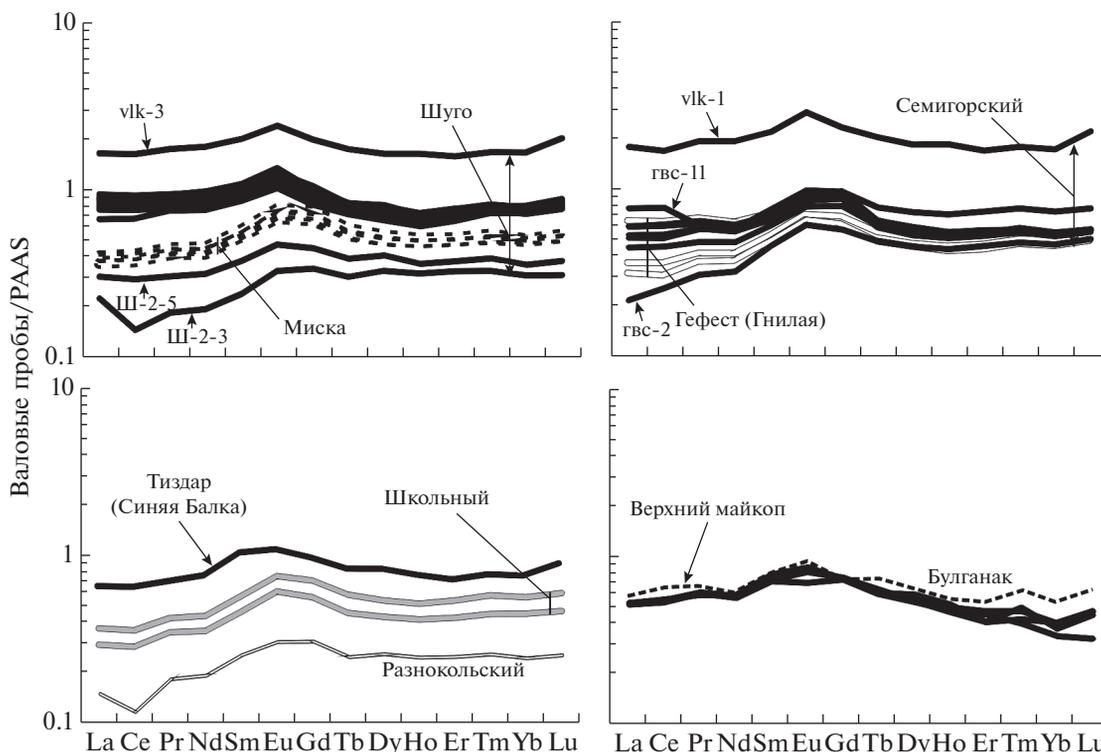


Рис. 4. Нормированное к РААС распределение редкоземельных элементов в валовых пробах продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа.

чем в случае среднемайкопских глинистых пород. Например, значение $(La/Sm)_{РААС\text{среднее}}$ для грязевого вулкана Миска составляет 0.95 ± 0.03 , для вулкана Семигорский – 1.07 ± 0.26 , а для вулкана Гефест (Гнилая) – 1.00 ± 0.19 . Величины параметра $(Gd/Yb)_{РААС\text{среднее}}$ в большинстве перечисленных примеров близки к 1: 0.99 ± 0.07 , 1.09 ± 0.15 и 1.05 ± 0.20 .

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕЛИТОВОЙ/ТОНКОЙ ФРАКЦИИ СОПОЧНОГО ИЛА

Распределение элементов относительно РААС

Нормирование приведенных в публикациях (Лаврушин, 2012; Sokol et al., 2018) содержаний широкого спектра редких и рассеянных элементов в пелитовой/тонкой/глинистой фракции продуктов грязевого вулканизма Таманского полуострова на их содержание в РААС позволяет обнаружить, что для подавляющего большинства грязевых вулканов присущи заметно повышенные концентрации Мо (от 2.70 до 13.00 РААС, исключение – пелитовые фракции продуктов грязевых вулканов Семигорского, Гладковского, Шуго и Тиздар (Синяя Балка) и Вi (от 1.60 до 5.20 РААС, исключение – грязевой вулкан Карabetовский) (табл. 4). Для Rb и Th в большинстве проб пелито-

вых фракций характерны концентрации менее 0.50 РААС. Исключениями в первом случае являются продукты грязевых вулканов Гладковский, Бугазский, Кучугурский, Гефест (Гнилая) и Голубицкий, а во втором – пелитовая фракция вулканов Гладковский, Кучугурский, Западные Цимбалы, Гефест (Гнилая), Тиздар (Синяя Балка) и Голубицкий. Примерно в половине образцов ниже, чем 0.50 РААС, концентрации легких лантаноидов. Это же свойственно Y и ряду ТРЗЭ. Концентрации остальных элементов в основном находятся в интервале значений $0.50 < РААС < 1.50$ (рис. 6).

Представленные на рис. 7 графики распределения нормированных на РААС лантаноидов в пелитовой фракции ряда грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа позволяют видеть, что большинство проб из коллекции В.Ю. Лаврушина достаточно близки к РААС, но некоторые из них обладают рядом специфических черт. Так, для пелитовой фракции грязевых вулканов Бугазский, Полевадина, Кучугурский и Голубицкий характерны положительные аномалии Ho (Ho/No^* от 1.37 до 2.03)², тогда как пелитовая фракция вулкана Южно-Нефтяной обладает отрицательной гольмиевой аномалией (0.64). Деpletion ЛРЗЭ свойственно пелитовым фракциям продуктов грязе-

² При расчете по формуле $(No_{образец}/No_{РААС})/\sqrt{(Dy_{образец}/Dy_{РААС}) \times (Er_{образец}/Er_{РААС})}$.

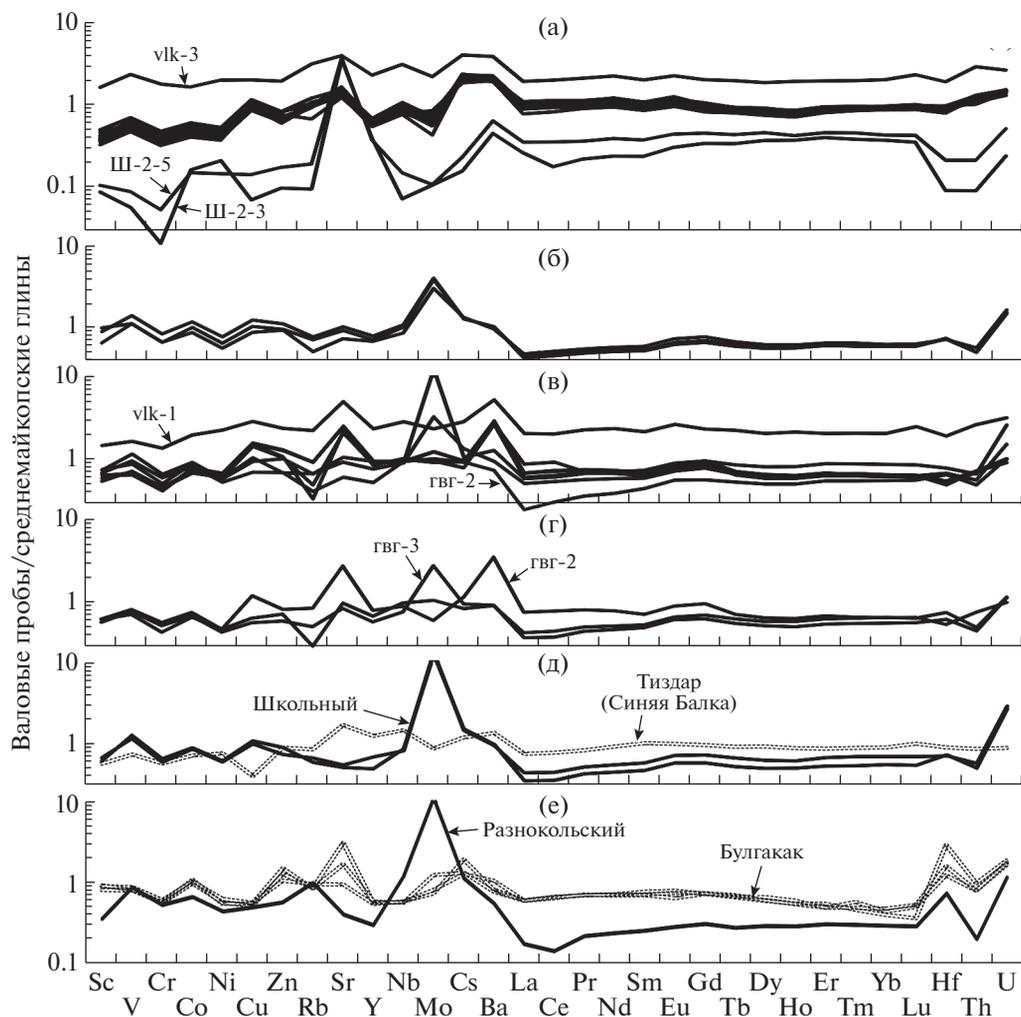


Рис. 5. Распределение редких и рассеянных элементов в валовых пробах продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, нормированное к их содержанию в среднемайкопских глинах. Грязевые вулканы: а – Шууго; б – Миска; в – Семигорский; г – Гефест (Гнилая); д – Школьный и Тиздар; е – Разнокольский и Булганак (Керченский п-ов).

зевых вулканов Миска, Южно-Нефтяной, Черноморское пекло, Карабетовский, Семигорский и некоторых других. Выраженными отрицательными цериевыми аномалиями характеризуются пелитовые фракции вулканов Ахтанизовский, Семигорский, Восточные Цимбалы, Шууго, Карабетовский, Шапурский и ряда других, а для пелитовой фракции грязевого вулкана Южно-Нефтяной наблюдается положительная аномалия Се (1.23). Нам представляется, что большинство из перечисленных выше черт нормированных на РААС спектров распределения лантаноидов в пелитовых фракциях обусловлено вариациями состава исходных для продуктов грязевого вулканизма субстратов.

*Распределение элементов
относительно среднемайкопских глин*

Пелитовая фракция продуктов подавляющего большинства грязевых вулканов Таманского

полуострова заметно обогащена по сравнению со среднемайкопскими глинами Мо (2.70–13.00 × средний майкоп, исключения – продукты грязевых вулканов Семигорского, Гладковского, Шууго и Тиздар (Синяя Балка) и Cs (1.83–21.48 × средний майкоп, исключение – вулканы Карабетовский, Черноморское пекло, Южно-Нефтяной и Фонталовский). Меньше, чем в среднемайкопских глинах во многих образцах пелитовых фракций и лантаноидов, преимущественно легких. Такие элементы как Co, Rb, Nb, Ba, Hf и U присутствуют в концентрациях, как заметно меньших, чем в среднемайкопских глинах (<0.50), так и больших (>1.50). Наиболее близки по характеру распределения большинства элементов к среднемайкопским глинам пелитовые фракции продуктов грязевых вулканов Поливадина, Бугазский, Шапурский, Западные и Восточные Цимбалы.

Таблица 3. Содержание редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа, нормированное на содержание их в верхнемайкопских глинах

Элемент	Грязевой вулкан						
	Шуго	Миска	Семигорский	Гефест (Гнилая)	Школьный [#]	Тиздар (Синяя Балка)	Булганак
Sc	0.40 ± 0.30	0.75 ± 0.16	0.70 ± 0.27	0.54 ± 0.03	0.58	0.51	0.81 ± 0.06
V	0.48 ± 0.38	0.93 ± 0.13	0.73 ± 0.27	0.59 ± 0.04	0.94	0.58	0.66 ± 0.03
Cr	0.49 ± 0.44	0.82 ± 0.12	0.72 ± 0.38	0.58 ± 0.08	0.72	0.67	0.69 ± 0.03
Co	0.56 ± 0.35	1.07 ± 0.16	1.02 ± 0.46	0.74 ± 0.05	0.92	0.77	1.13 ± 0.06
Ni	0.83 ± 0.68	1.07 ± 0.17	1.38 ± 0.99	0.75 ± 0.04	0.99	1.27	0.98 ± 0.07
Cu	1.00 ± 0.46	1.14 ± 0.20	1.62 ± 0.74	0.88 ± 0.38	1.13	0.44	0.61 ± 0.03
Zn	0.55 ± 0.30	0.77 ± 0.08	0.94 ± 0.42	0.55 ± 0.09	0.63	0.70	1.02 ± 0.18
Rb	0.91 ± 0.58	0.59 ± 0.12	0.77 ± 0.56	0.49 ± 0.26	0.57	0.78	0.83 ± 0.06
Sr	3.71 ± 1.95	1.78 ± 0.29	4.35 ± 2.87	3.14 ± 2.25	1.06	3.50	3.96 ± 2.27
Y	0.84 ± 0.54	0.87 ± 0.07	1.27 ± 0.69	0.84 ± 0.14	0.72	1.55	0.71 ± 0.02
Nb	1.21 ± 0.85	1.29 ± 0.15	1.61 ± 0.91	1.17 ± 0.15	1.11	1.97	0.78 ± 0.01
Mo	1.02 ± 0.69	5.58 ± 0.83	4.49 ± 6.02	2.27 ± 1.79	19.90	1.33	1.44 ± 0.42
Cs	1.18 ± 0.50	0.75 ± 0.02	0.72 ± 0.40	0.57 ± 0.09	0.86	0.70	0.90 ± 0.21
Ba	2.41 ± 0.90	1.22 ± 0.05	3.05 ± 1.83	2.24 ± 1.92	1.19	1.71	1.11 ± 0.19
La	1.34 ± 0.50	0.63 ± 0.04	1.13 ± 0.79	0.73 ± 0.30	0.55	1.08	0.88 ± 0.01
Ce	1.20 ± 0.47	0.58 ± 0.04	1.02 ± 0.66	0.65 ± 0.27	0.49	0.97	0.83 ± 0.02
Pr	1.23 ± 0.48	0.62 ± 0.04	1.06 ± 0.75	0.71 ± 0.24	0.57	1.03	0.89 ± 0.01
Nd	1.39 ± 0.55	0.69 ± 0.04	1.15 ± 0.83	0.77 ± 0.23	0.65	1.23	0.96 ± 0.02
Sm	1.18 ± 0.45	0.66 ± 0.05	1.04 ± 0.69	0.71 ± 0.15	0.65	1.28	0.93 ± 0.05
Eu	1.20 ± 0.46	0.74 ± 0.06	1.15 ± 0.76	0.81 ± 0.17	0.72	1.13	0.83 ± 0.09
Gd	1.26 ± 0.46	0.92 ± 0.08	1.40 ± 0.73	1.01 ± 0.24	0.86	1.29	1.00 ± 0.01
Tb	1.07 ± 0.41	0.74 ± 0.05	1.09 ± 0.69	0.76 ± 0.10	0.72	1.13	0.85 ± 0.03
Dy	1.14 ± 0.41	0.76 ± 0.05	1.11 ± 0.70	0.77 ± 0.09	0.74	1.25	0.85 ± 0.05
Ho	1.20 ± 0.49	0.84 ± 0.04	1.24 ± 0.82	0.85 ± 0.10	0.82	1.32	0.86 ± 0.05
Er	1.31 ± 0.48	0.90 ± 0.04	1.28 ± 0.75	0.91 ± 0.11	0.89	1.30	0.77 ± 0.05
Tm	1.23 ± 0.45	0.82 ± 0.04	1.17 ± 0.70	0.84 ± 0.08	0.83	1.22	0.71 ± 0.08
Yb	1.42 ± 0.54	0.93 ± 0.03	1.33 ± 0.80	0.96 ± 0.09	0.97	1.42	0.71 ± 0.06
Lu	1.33 ± 0.58	0.83 ± 0.03	1.26 ± 0.93	0.86 ± 0.07	0.86	1.42	0.67 ± 0.13
Hf	0.58 ± 0.26	0.48 ± 0.01	0.52 ± 0.33	0.43 ± 0.07	0.48	0.62	1.33 ± 0.61
Pb	1.19 ± 0.36	0.95 ± 0.02	0.96 ± 0.59	0.72 ± 0.10	0.87	1.13	0.91 ± 0.05
Th	1.14 ± 0.58	0.50 ± 0.04	0.90 ± 0.70	0.55 ± 0.17	0.52	0.86	0.87 ± 0.11
U	0.58 ± 0.21	0.64 ± 0.04	0.65 ± 0.38	0.46 ± 0.04	1.17	0.38	0.75 ± 0.05
<i>n</i>	16	3	8	3	2	1	3

Примечания. *n* – количество проанализированных образцов. Для каждого элемента показано среднее значение и величина стандартного отклонения. [#] – среднее значение.

*Распределение элементов
относительно верхнемайкопских глин*

Пелитовая фракция продуктов подавляющего большинства грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа обогащена относительно верхнемайкопских глин Sr (1.50–7.38 × глины верхнего майкопа, исключение – грязевые вулканы Карabetовский, Шапурский и Ахтанисовский), Nb (1.50–3.00, исключение – продукты грязевых вулканов Се-

мигорский, Черноморское пекло, Поливадина, Бугазский, Фонталовский, Восточные Цимбалы и Тиздар (Синяя Балка). Пелитовая фракция вулкана Карabetовский содержит Nb в количестве 0.38 × верхний майкоп) и Mo (2.12–17.58, исключение – грязевые вулканы Семигорский, Гладковский и Шуго). Несколько меньше, чем в половине пелитовых фракций в количестве >1.50 × глины верхнего майкопа присутствует Ba (рис. 8). Это же

Таблица 4. Содержание редких и рассеянных элементов в пелитовой фракции продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа (Лаврушин, 2012), нормированное на их содержание в РААС

Элемент	Владиславский	Солдатско-Слободской	Семиторский	Гладковский	Шуго	Черноморское пекло	Карабетовский	Бугазский	Попивалдина	Шапурский	Южно-Нефтяной	Ахтинзовский	Западные Цимбалы	Восточные Цимбалы	Фонталовский	Кучугурский	Гефест (Гнилая)	Тизар (Синяя Балка)	Миска	Голубицкий
Li	1.41	1.01	1.36	2.24	3.49	1.24	0.75	1.84	1.13	1.43	1.47	1.49	0.95	1.25	1.12	1.47	1.44	1.43	1.33	1.19
Sc			0.71	1.25	0.76	0.64	0.23	1.26	0.96	1.27	1.05	1.13	1.01	1.14	0.53	1.64	1.58	1.18	1.43	1.30
V	1.11	1.02		0.00	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	1.14	1.03	0.82	2.01	0.80	0.85	0.83	1.41	0.78	0.76	1.43	0.71	0.76	1.40	0.78	1.85	1.71	0.80	1.42	1.81
Co	1.45	1.51	0.39	0.74	0.43	0.52	0.13	0.74	0.57	0.83	0.78	0.78	0.52	0.78	0.61	0.83	1.09	0.61	0.78	0.57
Ni	1.34	1.51	0.64	1.18	0.76	0.58	0.29	0.80	0.76	0.96	0.98	1.09	0.87	0.98	0.69	0.96	1.16	0.78	0.93	1.15
Cu	0.68	0.79	1.24	0.50	0.74	0.98	0.40	0.66	0.72	0.94	1.18	0.60	0.98	0.78	0.90	0.66	0.94	0.56	1.00	0.66
Zn	1.60	1.52	0.66	1.02	0.96	0.92	0.00	2.04	1.18	1.45	1.06	1.34	1.42	1.09	1.04	1.54	1.87	1.07	1.53	1.67
Ga			0.99	1.62	1.23	0.48	0.18	1.03	0.77	1.02	1.00	1.01	0.78	1.00	0.38	1.39	1.20	0.81	1.23	1.25
Rb	1.26	1.09	0.39	1.32	0.48	0.27	0.11	0.45	0.43	0.36	0.18	0.34	0.48	0.34	0.24	0.58	0.53	0.44	0.37	0.54
Sr	1.05	0.89	1.51	1.28	1.51	0.95	0.53	1.00	0.94	0.56	0.97	0.60	0.99	1.03	3.32	0.68	0.80	1.05	0.71	0.78
Y			0.44	0.70	0.45	0.50	0.19	0.89	0.57	0.64	—	0.49	0.75	0.53	0.19	0.81	1.01	0.60	0.18	0.73
Zr			0.57	1.04	0.71	0.37	0.23	0.73	0.52	0.78	0.78	0.74	0.95	0.78	0.33	0.93	0.87	0.64	0.89	0.90
Nb			0.63	0.97	0.81	0.32	0.18	0.69	0.51	0.73	0.75	0.73	0.76	0.62	0.26	0.95	0.88	0.59	0.79	1.46
Mo			0.37	0.34	0.39	6.70	2.70	11.60	9.20	3.70	3.50	6.30	9.40	3.30	7.40	4.40	13.00	1.40	3.70	3.60
Sn			6.58	1.25	1.25	1.13	1.25	1.25	9.20	1.23	1.25	2.90	1.22	1.20	1.25	1.25	1.20	1.23	1.25	1.20
Cs			0.71	5.73	0.93	0.31	0.11	0.62	0.49	0.55	0.39	0.60	0.53	0.57	0.25	0.78	0.66	0.49	0.63	0.71
Ba	0.47	0.40	1.57	0.78	1.49	0.32	0.16	0.42	0.60	0.93	0.65	0.50	0.54	0.54	1.40	0.56	0.65	0.51	0.53	0.49
La			0.34	1.13	0.40	0.41	0.31	0.73	0.53	0.58	0.10	0.43	1.04	0.38	0.45	0.67	0.85	0.64	0.19	0.90
Ce			0.33	1.12	0.28	0.43	0.26	0.69	0.55	0.38	0.14	0.35	0.98	0.35	0.41	0.70	0.80	0.59	0.23	0.77
Pr			0.49	1.20	0.40	0.50	0.34	0.82	0.62	0.62	0.13	0.66	1.14	0.58	0.49	0.76	0.99	0.70	0.29	0.87
Nd			0.44	1.00	0.38	0.50	0.32	0.77	0.56	0.62	0.15	0.62	1.09	0.59	0.47	0.68	0.91	0.68	0.27	0.80
Sm			0.47	0.94	0.45	0.58	0.34	0.88	0.60	0.63	0.16	0.72	0.99	0.68	0.49	0.74	1.08	0.79	0.34	0.81
Eu			0.74	1.02	0.65	0.65	0.37	1.11	0.74	0.93	0.28	0.83	1.11	0.74	0.65	1.11	1.30	0.83	0.46	1.02
Gd			0.54	0.92	0.58	0.64	0.41	1.05	0.71	0.88	0.26	0.84	1.16	0.71	0.54	0.90	1.31	0.88	0.45	1.05
Tb			0.39	0.78	0.52	0.52	0.39	0.90	0.65	0.78	0.26	0.78	1.03	0.78	0.52	0.78	1.16	0.78	0.39	0.78
Dy			0.41	0.73	0.47	0.49	0.28	0.88	0.56	0.73	0.26	0.62	0.90	0.66	0.41	0.73	1.05	0.62	0.43	0.81
Ho			0.50	0.91	0.50	0.61	0.30	1.82	1.11	0.71	—	0.51	0.81	0.61	0.30	1.21	1.21	0.61	0.40	1.11
Er			0.42	0.84	0.53	0.53	0.32	0.91	0.60	0.74	0.32	0.60	0.84	0.74	0.35	0.74	0.98	0.63	0.56	0.81
Tm			0.49	0.99	0.49	0.49	0.25	0.99	0.74	0.99	0.25	0.74	0.99	0.74	0.49	0.99	0.99	0.74	0.74	0.99
Yb			0.60	1.13	0.67	0.53	0.36	1.06	0.67	0.92	0.43	0.67	0.99	0.74	0.43	0.92	1.10	0.71	0.71	0.99
Lu			0.74	1.23	0.74	0.49	0.49	0.99	0.74	0.99	0.49	0.74	0.99	0.74	0.49	1.23	1.23	0.74	0.74	0.99
Hf			0.80	1.54	1.08	0.60	0.26	1.18	1.38	1.12	1.06	0.98	1.06	1.00	0.27	1.46	1.44	0.98	1.18	1.38
Pb			0.75	1.10	0.66	1.04	0.61	0.61	0.56	1.07	0.73	0.68	1.34	0.75	1.46	0.76	0.71	1.08	0.64	0.68
Bi			1.60	2.80	1.60	1.60	0.80	2.00	2.00	2.00	2.00	3.60	5.20	2.80	2.80	2.40	3.20	3.60	2.40	3.60
Th			0.32	0.75	0.35	0.30	0.21	0.49	0.39	0.38	0.15	0.38	0.69	0.37	0.32	0.52	0.64	0.51	0.23	0.57
U			0.42	1.19	0.35	0.94	0.42	0.71	1.23	0.48	0.29	0.55	1.26	0.52	0.68	1.23	1.13	0.52	0.87	0.90

Примечания. Проверк — нет данных.

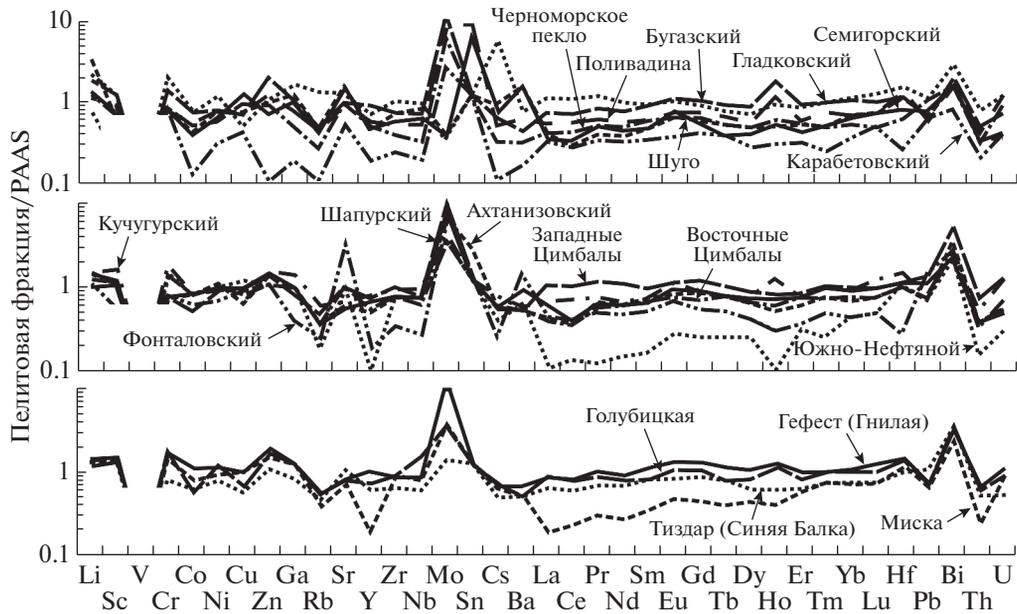


Рис. 6. Нормированное к РААС распределение редких и рассеянных элементов в пелитовой фракции продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа.

свойственно ряду ТРЗЭ. Примерно половина пелитовых фракций содержит меньше, чем $0.50 \times$ глины верхнего майкопа таких элементов как Th и U. Наиболее близки по характеру распределения широкого спектра редких и рассеянных элементов к глинам верхнего майкопа пелитовые фракции продуктов грязевых вулканов Шуго, Поливадина, Ахтанизовский, Восточные Цимбалы и Тиздар (Синяя Балка).

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Положение грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа относительно Большого Кавказа, Черного и Азовского морей с учетом оценок относительных глубин заложения грязевулканических резервуаров позволили В.Ю. Лаврушину (2012) разделить исследованные постройки на несколько групп. К первой (южной) были отнесены вулканы Гладковский, Семигорский и Шуго. Вторую (юго-западную) группу составили вулканы черноморского побережья Таманского полуострова — Карабетовский, Черноморское пекло, Бугазский, Поливадина и Шапурский. Третья (центральная) группа объединяет вулканы центральной части Тамани — Ахтанизовский, Южно- и Северо-Нефтяные, Цимбалы и Фонталовский. Четвертая (северная) группа объединяет вулканы вблизи побережья Азовского моря — Кучугурский, Тиздар (Синяя Балка), Миска и Гефест (Гнилая). Сравнение ряда геохимических особенностей пелитовых фракций продуктов грязевого вулканизма перечисленных групп выявило достаточно сложную картину

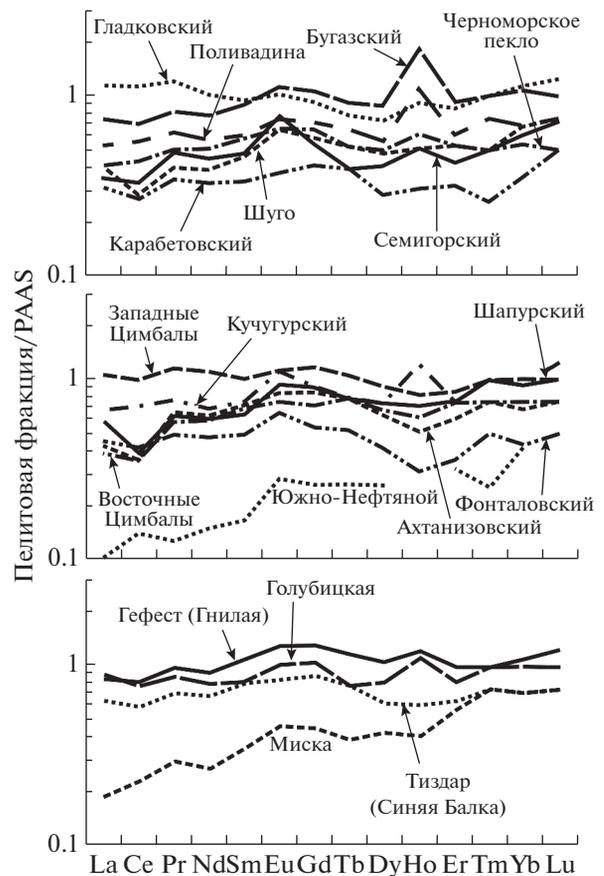


Рис. 7. Нормированное к РААС распределение редкоземельных элементов в пелитовой фракции продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа.

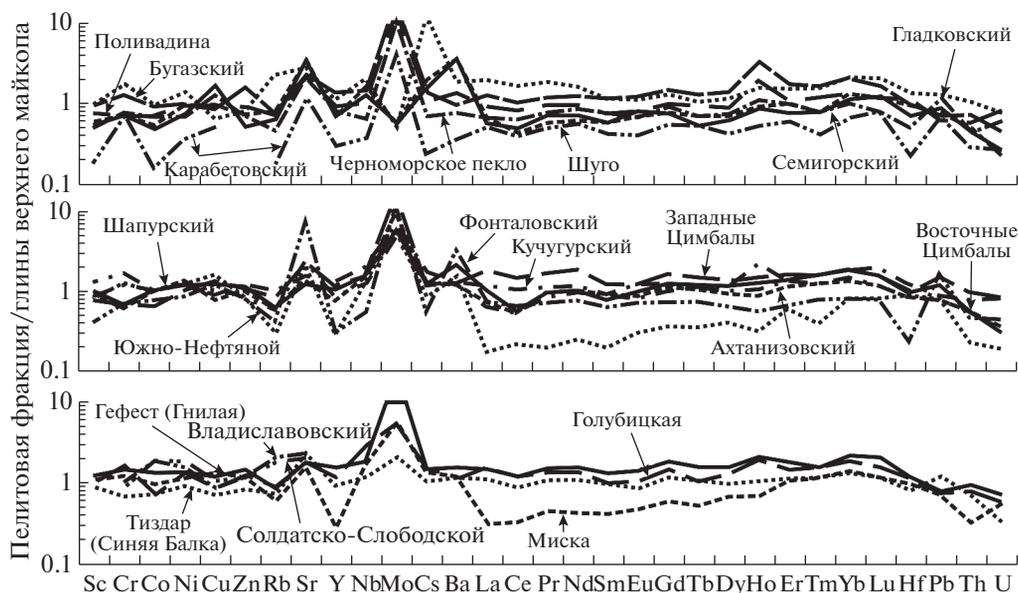


Рис. 8. Распределение редких и рассеянных элементов в пелитовой фракции продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, нормированное на содержание их в глинах верхнего майкопа.

распределения в них редких и рассеянных элементов. Например, содержание Be, Al, Sc, Ti, Rb, Zr, Nd, и РЗЭ, а также Tl и Th достигает максимальных значений как в южной, так и в самой северной группе грязевых вулканов.

Предполагается, что химический состав глинистого материала определяется положением мест отбора образцов относительно главных структурных элементов и контролируется спецификой состава источников сноса вещества. Для Индоло-Кубанского бассейна седиментации такими источниками, очевидно, являлись осадочно-метаморфические комплексы палеозоя и мезозоя Большого Кавказа и Восточно-Европейской платформы. Для Куринско-Алазанского бассейна наряду с древним, достаточно геохимически зрелым, осадочным материалом (источники – Большой и Малый Кавказ), существенную роль играли также палеоген-четвертичные вулканы Большого и Малого Кавказа (Лаврушин, 2012).

Проведенные нами исследования показали, что наиболее близки к PAAS по средним содержаниям большинства редких и рассеянных элементов продукты грязевых вулканов Семигорский и Тиздар (Синяя Балка). Для многих валовых проб присуще обеднение относительно PAAS широким спектром элементов-примесей. Весьма значительные вариации средних содержаний присущи Mo (от 0.68 до 13.14 PAAS). В соответствии с (Скляр, 2001), молибден является характерным элементом кислых магматических пород; возможно, однако, что обогащение продуктов грязевого вулканизма Mo может быть связано с исходными восстановительными или близкими к ним обстановками формирования осадочных пород

ряда уровней разреза, дренируемого каналами грязевых вулканов, но так это на самом деле или нет требует дополнительных исследований. В среднемайкопских глинах и в продуктах грязевых вулканов (валовые пробы) подавляющее большинство элементов присутствует в сопоставимых количествах ($0.50-1.50 \times$ глины среднего майкопа). Существенные вариации средних содержаний Mo наблюдаются и в этом случае. По сравнению с верхнемайкопскими глинами в большинстве исследованных нами валовых проб в заметно повышенных средних концентрациях присутствуют Mo, Sr, Y, Nb и Ba, однако многие элементы-примеси, напротив, содержатся в заметно меньших концентрациях, чем в верхнемайкопских глинах. Распределение РЗЭ в валовых пробах сопочного ила принципиально не отличается от того, что присуще PAAS, хотя в ряде случаев есть и специфические особенности (небольшие отрицательные цериевые аномалии, дефицит ЛРЗЭ или ТРЗЭ).

Пелитовые фракции продуктов грязевого вулканизма также сопоставимы с PAAS по значительному числу редких и рассеянных элементов; для ряда грязевых вулканов свойственны высокие содержания Mo и Bi, тогда как концентрации Rb и Th заметно ниже, чем в PAAS. По сравнению со среднемайкопскими глинами пелитовые фракции в большинстве случаев обогащены Mo и Cs, но деплетированы легкими лантаноидами. Ряд элементов (Co, Rb, Nb, Ba, Hf и U) характеризуются заметным разбросом концентраций. Относительно верхнемайкопских глин пелитовые фракции обогащены Sr, Nb и Mo. Многие пелитовые фракции демонстрируют обеднение Th и U, а иногда и ТРЗЭ. Несмотря на это, около трети пе-

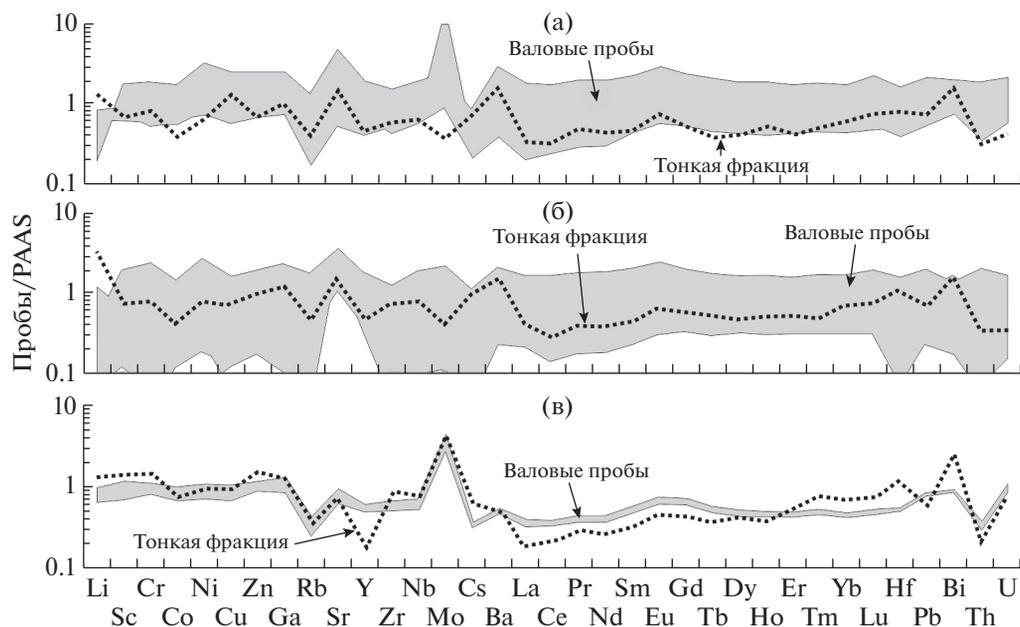


Рис. 9. Распределение нормированных к РААС содержаний редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Семигорский (а), Шууго (б) и Миска (в) (наши данные) и их пелитовых фракциях, по данным (Лаврушин, 2012).

литовых фракций (грязевые вулканы Шууго, Поливадина, Ахтанизовский и др.), данные о распределении редких и рассеянных элементов в которых приведены в работе (Лаврушин, 2012), близки по своим микроэлементным характеристикам к глинам верхнего майкопа. Распределение РЗЭ в пелитовых фракциях достаточно близко к РААС, хотя в некоторых случаях можно видеть положительные и отрицательные аномалии Но и Се, а также деплетирование ЛРЗЭ.

Сопоставление содержаний редких и рассеянных элементов в валовых пробах сопочного ила грязевых вулканов Семигорский, Шууго и Миска (наши данные) и их пелитовых фракциях (данные В.Ю. Лаврушина) показало следующее (рис. 9). В пелитовой фракции грязевого вулкана Семигорский содержание Li больше (это же свойственно и грязевому вулкану Шууго), чем в валовых пробах, а содержания Co, Mo, Th и U в той или иной степени меньше. Для грязевого вулкана Миска характерен более широкий разброс содержаний редких и рассеянных элементов. Так, в пелитовой фракции содержания таких элементов, как Li, Sc, Cr, Zn, Zr, Cs, Tm, Yb, Lu, Hf, Bi, несколько выше, чем в валовых пробах, а – Y, La...Но, Pb, Th и U несколько ниже. Содержания остальных элементов и в валовых пробах и в их пелитовой фракции сопоставимы. Таким образом, приведенные выше данные позволяют считать, что в составе продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа доля геохимически зрелого материала достаточно велика.

Как мы уже отмечали, данных о распределении в продуктах грязевого вулканизма редких и рассеянных элементов в отечественной литературе весьма немного. Однако, такая же ситуация свойственна и публикациям зарубежным³. Нам удалось обнаружить всего несколько работ, в которых приведены полученные современными методами (ICP-MS и РФА) содержания ряда редких и рассеянных элементов в сопочных илах грязевых вулканов Джунгарского бассейна, Северо-Западный Китай) (Nakada et al., 2011; Wan et al., 2015) и Андаманских островов (Vignesh et al., 2016). Сопоставление этих данных с аналогичными материалами по Северо-Западному Кавказу приведено ниже и проиллюстрировано на рис. 10. Есть в литературе также сведения о распределении редких и рассеянных элементов в продуктах грязевых вулканов о-ва Сахалин (Shakirov et al., 2018 и др.), Восточного Средиземноморья (Talas et al., 2015), Северо-Марокканской атлантической окраине (Кадисский залив) (Mhammedi et al., 2008) и ряде других регионов; они также кратко проанализированы ниже.

Джунгарский бассейн рассматривается как результат наложения в течение позднего палеозоя—

³ Так, характеризую геохимию продуктов грязевого вулканизма Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна Ад.А. Алиев (2006) указывает, что для их твердой фазы (вулканических брекчий) “весьма характерны” бор, ртуть, марганец, барий, стронций, литий, рубидий и цезий, содержания которых во много раз выше средних/кларковых содержаний для осадочных пород.

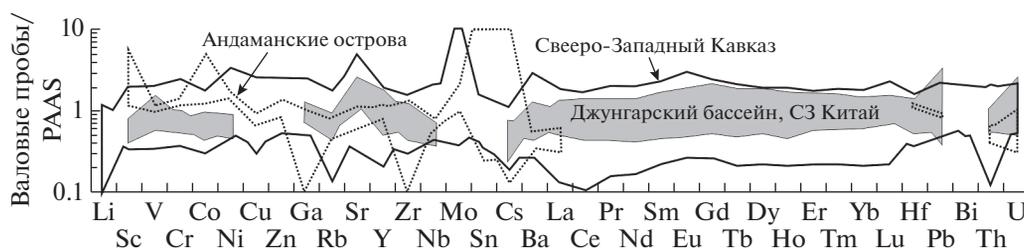


Рис. 10. Нормированное к PAAS распределение редких и рассеянных элементов в валовых пробах продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, Джунгарского бассейна и Андаманских островов.

среднего кайнозоя форландового бассейна на бассейн надрифтовой впадины, и в этом отношении, можно думать, что он в какой-то мере сходен с Индоло-Кубанским предгорным бассейном Северо-Западного Кавказа. Мощность его осадочного выполнения достигает 14000–16000 м (Wan et al., 2015). Грязевые вулканы тяготеют к южной границе этого бассейна (районы Baiyanggou и Aiqigou). По сведениям, приведенным в работе (Wan et al., 2015), состав продуктов грязевых вулканов здесь достаточно дифференцирован: в одних грязевых вулканах в составе сопочных илов преобладают продукты разрушения кислых магматических образований, тогда как другие демонстрируют смешение продуктов разрушения пород кислого и основного состава, имевших, предположительно, островодужную и активнокраинную природу. Примерно в половине из 18 проб сопочных илов, аналитические данные для которых приведены в (Wan et al., 2015), содержания таких элементов, как Sc, Nb и Cs составляют меньше, чем 0.50 PAAS. Примерно в половине проб содержание Sr выше 1.50 PAAS, тогда как в подавляющем большинстве из них содержания остальных редких и рассеянных элементов находятся в пределах $0.50 < \text{PAAS} < 1.50$. К сожалению, данные о содержании Mo в пробах сопочного ила грязевых вулканов Джунгарского бассейна в работе (Wan et al., 2015) отсутствуют. В более ранней публикации (Nakada et al., 2011) также приведены данные о содержании редких и рассеянных элементов в 8 пробах сопочных илов грязевых вулканов указанного бассейна. Нормирование этих данных на PAAS показывает, что в подавляющем большинстве случаев содержания элементов-примесей в продуктах грязевых вулканов сопоставимы с PAAS, и только примерно в половине проб содержание Sr варьирует от 1.92 до 2.72 PAAS. Таким образом, в составе продуктов грязевого вулканизма Джунгарского бассейна достаточно велика доля геохимически зрелого материала, значительная часть которого заимствована, по всей видимости, из многократно рециклированных осадочных толщ.

На Андаманских островах, входящих в состав островной дуги Санда, грязевые вулканы расположены в пределах аккреционной призмы и при-

урочены к системам мелких надвигов, по которым сопочные брекчии и илы, а также другие продукты грязевого вулканизма (считается, что в существенной части это материал с погружающейся в зону субдукции океанической плиты) выжимаются на дневную поверхность (Vignesh et al., 2016). На диаграммах $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Roser, Korsch, 1986), $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})\text{--TiO}_2$ (Bhatia, 1983), а также $\text{Sc--Th--Zr}/10$ и $\text{Co--Th--Zr}/10$ (Bhatia, Crook, 1986), дающих возможность в той или иной мере судить о палеогеодинамической природе собственно осадочных образований или их протолита, фигуративные точки продуктов этих грязевых вулканов в основном локализованы в областях составов осадков океанических и приконтинентальных островных дуг. Примерно такое же положение они занимают и на модифицированной диаграмме $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)\text{--}\lg(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}/\text{K}_2\text{O})$ (Herron, 1988). Выполненное нами нормирование приведенных в публикации (Vignesh et al., 2016) содержаний редких и рассеянных элементов в продуктах грязевых вулканов Андаманских островов на их содержание в PAAS показывает, что в подавляющем большинстве из 15 проб концентрации Co и Ni (элементы, типичные, по (Скляров, 2001), для ультраосновных пород) заметно выше, а Sr (типичный элемент для ультраосновных пород) и Sc (типичный для основных магматических пород элемент) несколько выше, чем в PAAS. Содержание Mo – элемента, характерного для кислых магматических пород, почти во всех пробах составляет около 2.00 PAAS. Напротив, такие элементы как Rb, Sn, Cs, Ba, La и Th (это преимущественно элементы, характерные для кислых магматических пород) присутствуют в большинстве проанализированных авторами работы (Vignesh et al., 2016) проб в концентрациях < 0.50 PAAS. Все сказанное позволяет считать, что в составе продуктов грязевого вулканизма на Андаманских островах присутствует существенная доля незрелого в геохимическом отношении материала.

Выполненное в работе (Shakirov et al., 2018) нормирование содержаний редких и рассеянных элементов в продуктах извержений грязевых вул-

канов о-ва Сахалин (Южно-Сахалинский и Пугачевский) на их концентрации в глинистых породах, по (Виноградов, 1962; Григорьев, 2002), показало следующее. В сопочных брекчиях (темно-серый жидкий алевроито-пелитовый осадок, содержащий небольшое количество песка) Южно-Сахалинского грязевого вулкана содержания большинства малых элементов отвечают интервалу 0.8–1.2 от средних содержаний, т.е. принципиально не отличаются от средних содержаний для глинистых пород. Концентрации Na, Li, Zn и Sn в них выше средних в 1.4–5.2 раз. В то же время содержания Mn, Ca, Zr, Mo, Cd, Hf и U составляют менее половины от средних содержаний. Примерна такая же ситуация свойственна сопочным брекчиям грязевого вулкана Пугачевский. Повышенные против средних содержания Na и Li в продуктах грязевых вулканов рассматриваются авторами статьи (Shakirov et al., 2018) как следствие влияния на сопочные брекчии эндогенных флюидов. Выполненное нами нормирование содержаний редких и рассеянных элементов в продуктах названных грязевых вулканов на их содержание в PAAS показало, что подавляющее большинство из них характеризуются концентрациями от 0.50 до 1.50 PAAS. Содержание Cr, Zr, Nb и Mo (а в сопочных брекчиях Пугачевского грязевого вулкана и Hf) практически во всех пробах составляет менее 0.50 PAAS, тогда как концентрация Sn варьирует от 1.60 до 3.75 PAAS.

Ранее (Астахов и др., 2002; Сорочинская и др., 2008) было показано, что содержание ряда химических элементов в грязевых брекчиях Южно-Сахалинского и Пугачевского вулканов с течением времени меняется. Авторами работы (Сорочинская и др., 2008) также выполнено сравнение некоторых характеристик отдельных грифонов в активном и пассивном состоянии. Это позволило установить, что во время активных фаз грифонов Ю-9 и Ю-10 Южно-Сахалинского грязевого вулкана содержание многих элементов (таких как Fe, Na, Mg, Mn, Sc, Rb, As, V, Cr, Co, Ni, Zn, Zr, Y, Sn, Cs, W и Pb) снижается, а концентрация Ba, Li и Na возрастает. При активизации грифона Ю-10 того же вулкана происходит падение суммарного содержания РЗЭ. Наиболее ярко выраженное снижение концентраций при этом наблюдается для легких РЗЭ (La и Ce), а величина ЛРЗЭ/ТРЗЭ на стадии активизации снижается с 4.89 до 3.91. Значение Eu/Eu* при этом также снижается (для грифона Ю-9 с 0.62 до 0.59, для грифона Ю-10 с 0.64 до 0.62) (Shakirov et al., 2018).

В Восточном Средиземноморье (район подводных гор Anaximander, расположенных к югу от побережья Турции западнее Кипра) известно несколько грязевых вулканов (Thessaloniki, Athina, Amsterdam и др.) (Ten Veen et al., 2004; Lykousis et al., 2009; Talas et al., 2015 и др.). По данным, приведенным в работе (Talas et al., 2015), коэффициен-

ты концентрации большинства редких и рассеянных элементов в продуктах грязевых вулканов этого региона существенно не отличаются от концентраций их в верхней земной коре: практически отсутствует какое-либо обогащение продуктов грязевого вулканизма такими элементами как Hg, K, La, Sb и Ti⁴, небольшое обогащение свойственно V, Ga, Sc, Th, Tl и V. Умеренное обогащение наблюдается для Ba, Cd, Fe и Zn. Такие элементы как As, Co, Cr, Cu, Na, P, Pb и Se характеризуются довольно выраженными коэффициентами концентрации, это же свойственно для Mg, Mn, Mo, Ni, S и Se. Существенные коэффициенты концентрации наблюдаются для Mo, Ni, S и Sr.

В Кадисском заливе грязевые вулканы приурочены к его мелководной восточной части. В публикации (Mhammedi et al., 2008) приведены сведения о содержании достаточно ограниченного ряда элементов-примесей в кернах донных осадков, отобранных гравитационными трубками. На основании их можно заключить, что концентрации таких малых элементов как V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb и U в приповерхностных донных отложениях (фракция менее 63 мкм) грязевых вулканов Ginsburg и Meknes в большинстве случаев меньше, чем 0.55–0.76 PAAS.

Фигуративные точки продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа (валовые пробы, наши данные) и пелитовых фракций (Лаврушин, 2012) были нанесены нами на различные дискриминантные диаграммы, позволяющие судить о вкладе в их составе продуктов разрушения магматических пород кислого и основного состава и детализировать выводы, полученные при сопоставлении валовых химических составов сопочных илов с PAAS. На диаграмме La/Sc–Th/Co (Taylor, McLennan, 1985) подавляющее большинство точек тяготеет к области значений и La/Sc и Th/Co, характерной для продуктов разрушения пород кислого состава (рис. 11а), но распределение их в указанной области позволяет предполагать определенные различия доли таких продуктов в сопочном иле разных грязевых вулканов. Например, очевидно, что в образцах такового, отобранных на вулканах Разнокольском, Гефест (Гнилая) и Миска, доля “кислого компонента” должна быть заметно меньше, чем в сопочном иле грязевого вулкана Шуго.

Это предположение с той или иной долей успеха подтверждается и распределением фигуративных точек состава валовых проб сопочного ила на диаграммах Cr/Th–Th/Sc (Condie, Wronkiewicz,

⁴ В соответствии с представлениями (Idris, 2008 и др.), при величине коэффициента обогащения (enrichment factor, EF) < 1 обогащение осадков/продуктов грязевого вулканизма редкими и рассеянными элементами отсутствует. Величина EF от 1 до 3 предполагает небольшое обогащение, при EF от 3 до 5 обогащение умеренное.

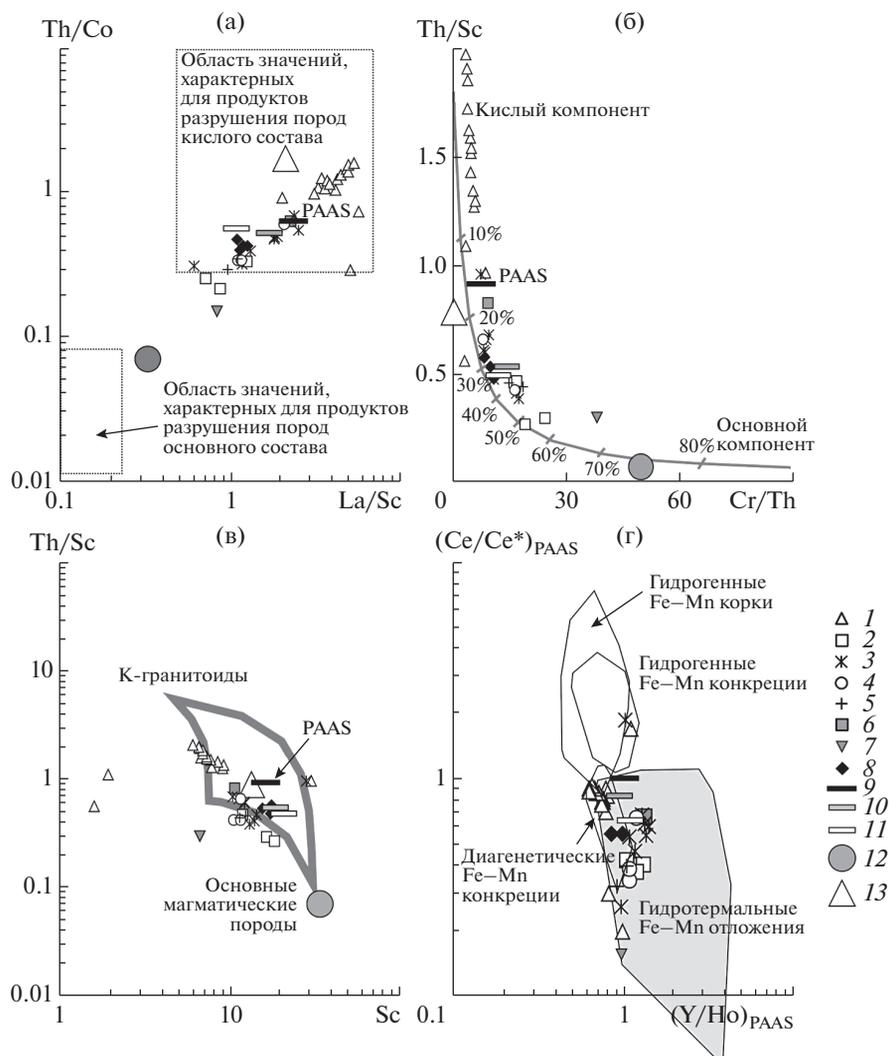


Рис. 11. Положение фигуративных точек состава валовых проб сопочного ила Северо-Западного Кавказа на различных дискриминантных диаграммах. 1–8 – пробы грязевых вулканов: 1 – Шуто; 2 – Миска; 3 – Семигорский; 4 – Гефест (Гнилая); 5 – Школьный; 6 – Тиздар (Синяя Балка); 7 – Разнокольский; 8 – Булганак (Керченский полуостров); 9 – PAAS; 10 – глинистые породы среднего майкопа; 11 – то же, верхнего майкопа; 12 – известково-щелочные базальты мезозоя и кайнозоя (Condie, 1993); 13 – кислые вулканы мезозоя и кайнозоя (Condie, 1993).

1990; Bracciali et al., 2007) (см. рис. 11б) и Sc–Th/Sc (Fedot et al., 1997 и др.) (рис. 11в). Так, в сопочном иле вулканов Миска, Разнокольский, Гефест (Гнилая), Семигорский и Булганак, доля продуктов разрушения пород основного состава очевидно заметно выше, чем в сопочном иле вулкана Шуто. Из сказанного можно сделать вывод о геохимической гетерогенности грязевулканических очагов, питающих вулканы.

Интересно отметить, что на диаграмме $(Y/No)_{PAAS} - (Ce/Ce^*)_{PAAS}$ ⁵ (Bau et al., 2014) точки исследованных нами образцов в основном тяго-

⁵ Здесь параметр $(Ce/Ce^*)_{PAAS}$ рассчитан по формуле $0.5(La_{обр}/La_{PAAS}) + 0.5(Pr_{обр}/Pr_{PAAS})$.

теют к полю составов, характерных для гидротермальных Fe–Mn отложений (рис. 11г). Данный вывод требует, однако, верификации. Для этого мы нанесли точки составов изученных нами образцов на диаграмму Ce/La–Zr/Y (Деков, 1994; Морозов, 2000), где все они попали в область “обычных” терригенных и туфогенных осадков окраин континентов.

Подавляющее большинство фигуративных точек состава пелитовых фракций продуктов извержения грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа на диаграмме La/Sc–Th/Co сосредоточено в области значений, характерных, по представлениям (Taylor, McLennan, 1985), для продуктов разрушения магматических пород кислого состава

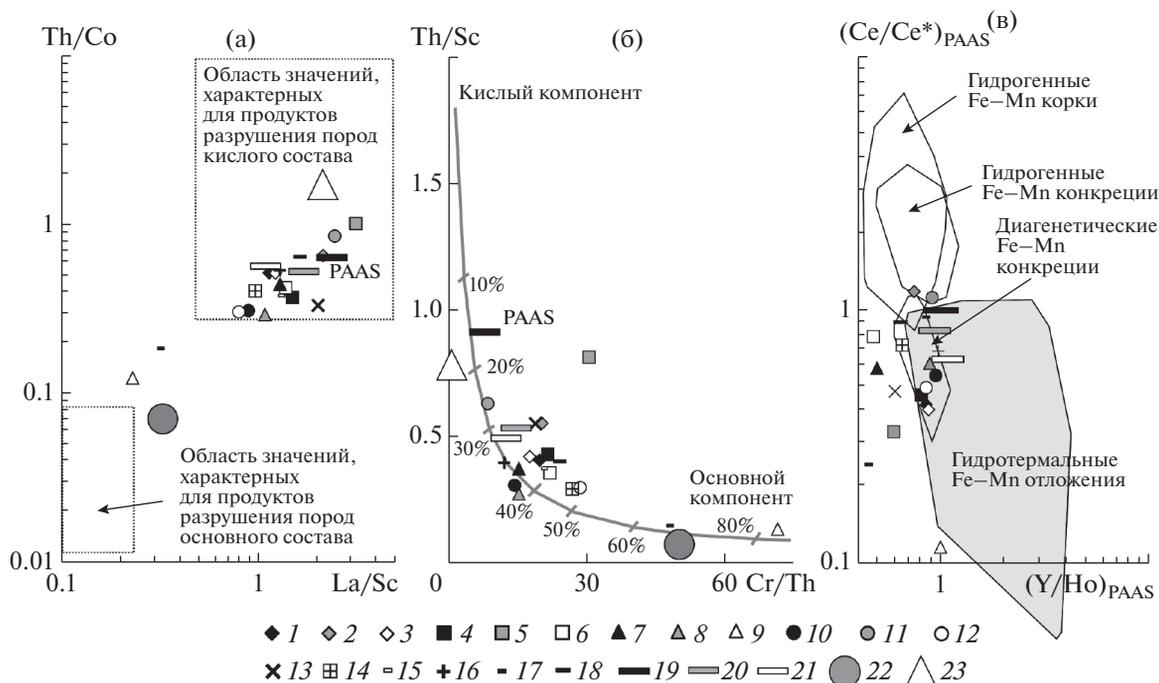


Рис. 12. Положение фигуративных точек состава пелитовых фракций продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа на различных дискриминантных диаграммах. Грязевые вулканы: 1 – Семигорский; 2 – Гладковский; 3 – Шуто; 4 – Черноморское пекло; 5 – Карabetовский; 6 – Бугазский; 7 – Поливадина; 8 – Шапурский; 9 – Южно-Нефтяной; 10 – Ахтановский; 11 – Западные Цимбалы; 12 – Восточные Цимбалы; 13 – Фонталовский; 14 – Кучугурский; 15 – Гефест (Гнилая); 16 – Тиздар (Синяя Балка); 17 – Миска; 18 – Голубицкий; 19 – PAAS; 20 – глинистые породы среднего майкопа; 21 – глинистые породы верхнего майкопа; 22 – известково-щелочные базальты мезозоя и кайнозоя (Condie, 1993); 23 – кислые вулканы мезозоя и кайнозоя (Condie, 1993). ООД – океанические островные дуги; КОД – приконтинентальные островные дуги; ПКО – пассивные континентальные окраины; АКО – активные континентальные окраины.

(рис. 12а). В этой же области, как указано выше, локализованы точки PAAS, а также средние точки состава средне- и верхнемайкопских глин. Точки пелитовой фракции продуктов извержений грязевых вулканов Южно-Нефтяной и Миска расположены вне указанной области и тяготеют, хотя и не попадают в нее, к области значений La/Sc и Th/Co, свойственных продуктам разрушения пород основного состава.

Сходное распределение характерно для них и на диаграмме Cr/Th–Th/Sc (рис. 12б). Исходя из положения точки пелитовой фракции грязевого вулкана Южно-Нефтяной на указанном графике, можно предполагать, что в ее составе присутствует порядка 80% материала, образованного при разрушении основных магматических пород. Несколько меньше указанного материала (~70%), по всей видимости, в составе пелитовой фракции продуктов извержений вулкана Миска. Интересно отметить, что практически такое же, как и пелитовая фракция вулкана Миска, положение на рассматриваемой диаграмме занимает референтная точка состава известково-щелочных базальтов мезозойско-кайнозойского возраста, по (Condie, 1993). Точки пелитовых фракций боль-

шинства других грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа тяготеют к участку линии смешения продуктов разрушения пород кислого и основного состава, отвечающему соотношению последних от 35 : 65 до 50 : 50. Несколько меньше (~25%) продуктов разрушения “основного компонента” в пелитовой фракции грязевого вулкана Западные Цимбалы, а точка пелитовой фракции грязевого вулкана Карabetовский вообще не попадает на линию смешения. Точки средне- и верхнемайкопских глин на графике Cr/Th–Th/Sc несколько обособлены от основной массы точек состава пелитовой фракции. Наиболее близки к ним по величинам и Cr/Th и Th/Sc пелитовые фракции продуктов грязевых вулканов Гладковский и Фонталовский.

На диаграмме $(Y/No)_{PAAS}-(Ce/Ce^*)_{PAAS}$ примерно половина точек пелитовых фракций расположена в области составов, характерных для гидротермальных Fe–Mn отложений, а точки пелитовых фракций грязевых вулканов Гладковский, Западные Цимбалы, Голубицкий, Кучугурский, Бугазский, Поливадина, Карabetовский и Фонталовский вне ее (рис. 12в). В то же время на диаграмме Ce/La–Zr/Y практически все точки

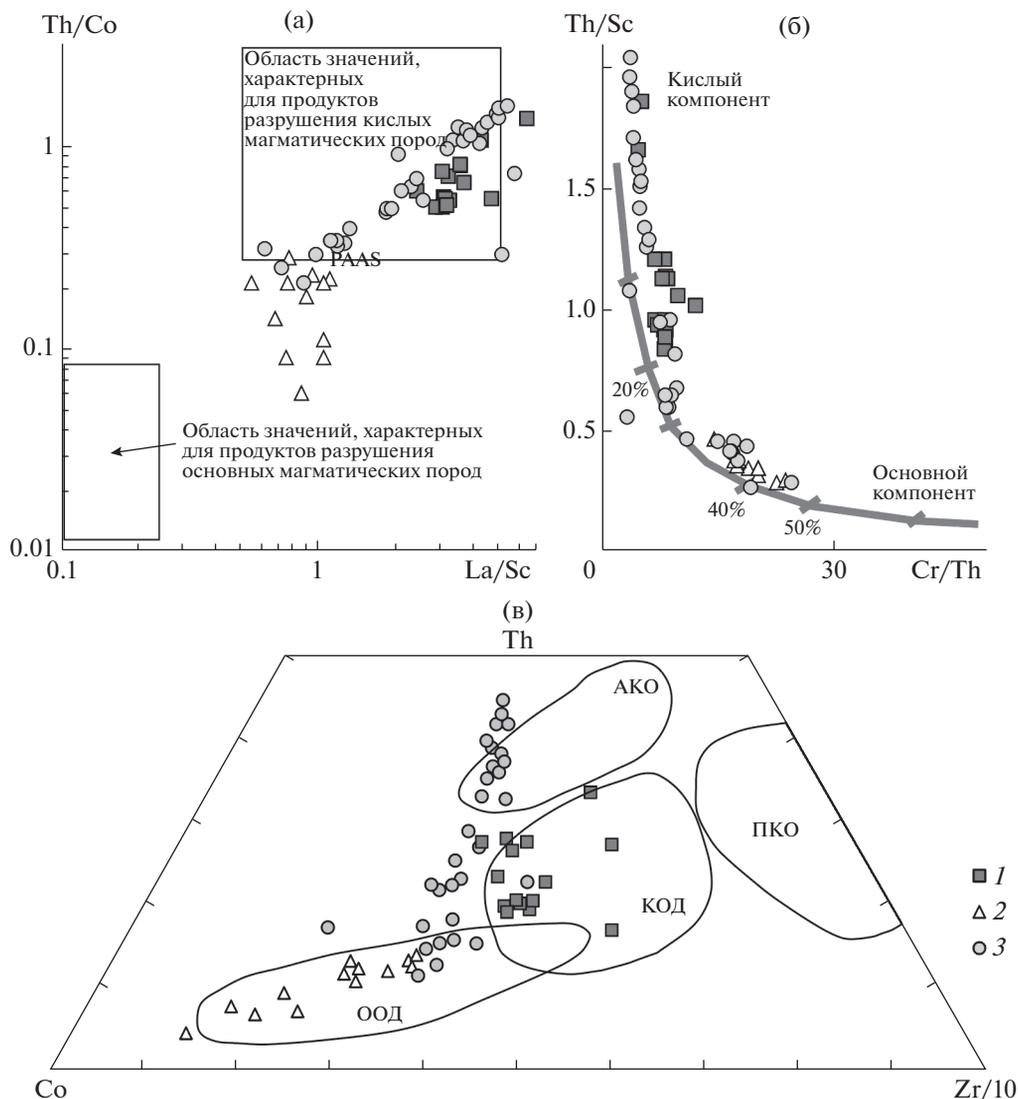


Рис. 13. Распределения фигуративных точек состава продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, Джунгарского бассейна и Андаманских островов на диаграммах La/Sc–Th/Co (а), Cr/Th–Th/Sc (б) и Co–Th–Zr/10 (в). Грязевые вулканы: 1 – Джунгарский бассейн; 2 – Андаманские острова; 3 – Северо-Западный Кавказ. Остальные обозначения см. рис. 12.

пелитовых фракций грязевых вулканов локализованы в области “обычных” терригенных и туфогенных осадков окраин континентов. Это дает основание считать, что в пелитовых фракциях грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа примесь продуктов гидротермальных эксгаляций отсутствует.

Сравнение особенностей распределения фигуративных точек состава продуктов грязевого вулканизма Северо-Западного Кавказа, Джунгарского бассейна и Андаманских островов на диаграммах La/Sc–Th/Co и Cr/Th–Th/Sc (рис. 13а, 13б) позволяет видеть, что в составе последних действительно велика (до 40%?) доля геохимически незрелых компонентов, возможно, продуктов разрушения, в том числе и основных магматиче-

ских пород. На диаграмме Co–Th–Zr/10 точки составов проб продуктов грязевых вулканов этого региона в основном тяготеют к области составов пород океанических островных дуг (рис. 13в). Продукты грязевого вулканизма Джунгарского бассейна представлены заметно геохимически более зрелым материалом, в составе которого велика доля продуктов разрушения неоднократно переотложенных осадочных образований и, вероятно, кислых магматических пород (в сумме таких компонентов может быть более 80%). Распределение точек состава сопочных илов Северо-Западного Кавказа на диаграммах La/Sc–Th/Co и Cr/Th–Th/Sc демонстрирует существенно более широкий спектр составов, примерно соответ-

ствующий линии смешения продуктов разрушения “кислого” и “основного”⁶ компонентов в соотношении от почти 100 : 1 до 50 : 50. На диаграмме Co–Th–Zr/10 фигуративные точки проб джунгарских грязевых вулканов расположены в основном в области составов приконтинентальных/зрелых вулканических дуг, тогда как точки состава сопочных илов грязевых вулканов Индо-Кубанского прогиба можно видеть в областях как зрелых, так и юных вулканических дуг, а также активных континентальных окраин. Это, на наш взгляд, соответствует реальной геологической ситуации, а именно – приуроченности грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа к Индо-Кубанскому предгорному прогибу, аккумулятивному в процессе своего развития продукты размыва самых разных комплексов пород, образованных на разных стадиях формирования горного сооружения Большого Кавказа. К сожалению, на имеющемся у нас материале мы не смогли ответить на вполне правомерный вопрос – существует ли какая-либо связь спектров распределения редких и рассеянных элементов с литологическими особенностями выбросов грязевых вулканов?

Приведенные данные, как нам представляется, не подтверждают в полной мере мнение авторов работы (Ершов, Перстнева, 2018) об унификации химического состава сопочных брекчий из различных регионов в процессе прохождения ими каналов грязевых вулканов. Вывод о геохимической гетерогенности состава продуктов грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа, напротив, склоняет нас к предположению о заметной латеральной гетерогенности состава питающих вулканы очагов.

Авторы признательны Г.И. Комарову, А.Г. Курилко, В.И. Русанову, Н.Н. Русановой и А.В. Шевченко за помощь в отборе проб, Н.С. Глушковой за выполнение иллюстраций. Завершению работы над рукописью в существенной степени способствовали также советы и замечания рецензентов.

Интерпретация результатов выполнена в рамках госзадания ИО РАН № 0149-2019-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алиев Ад.А. (2006) Грязевой вулканизм Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана* (3), 35–51.

⁶ Мы не можем, однако, точно установить, что/какие комплексы и какого возраста были источниками такого “основного” компонента. Известно, что позднемезозойско-кайнозойские отложения Большого Кавказа лишены сколько-нибудь существенных проявлений основного вулканизма. Последние, как и продукты их размыва, напротив, более свойственны здесь раннеюрской эпохе, но были ли они вовлечены в процессы формирования продуктов грязевого вулканизма, сказать на имеющемся у нас материале трудно.

Астахов А.С., Сергеев К.Ф., Мельников О.А., Присяжнюк А.В., Шакиров Р.Б., Бровко П.Ф., Киселев В.И. (2002) Динамика процессов дефлюидизации Центрально-Сахалинского глубинного разлома при сейсмической активизации (по результатам мониторинга Южно-Сахалинского грязевого вулкана в июле–августе 2001 г.). *ДАН* 386(2), 223–228.

Виноградов А.П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия* (7), 555–571.

Горбатилов А.В., Собисевич А.Л., Овсяченко А.Н. (2008) Развитие модели глубинного строения Ахтырской флексуно-разрывной зоны и грязевого вулкана Шуго. *ДАН* 421(5), 670–674.

Григорьев Н.А. (2002) О кларковом содержании химических элементов в верхней части континентальной коры. *Литосфера* (1), 61–71.

Деков В. (1994) *Гидротермальное осадкообразование в Тихом океане*. М.: Наука, 208 с.

Ершов В.В., Перстнева Ю.А. (2018) Литохимическая характеристика сопочной брекчий грязевых вулканов мира. *Отечественная геология* (4), 72–83.

Карасик М.А., Морозов В.И. (1966) Особенности распространения ртути в продуктах грязевого вулканизма Керченско-Таманской провинции. *Геохимия* (6), 668–677.

Кудряшов Е.В. (1939) *Геологический очерк грязевого вулкана Шуго (Кубань). Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции*. М.: Изд-во АН СССР, 45–56.

Лаврушин В.Ю. (2012) *Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления*. М.: ГЕОС, 348 с.

Маслов А.В., Крупенин М.Т., Киселева Д.В. (2011) Литогеохимия тонкозернистых алюмосиликокластических пород серебрянской серии венда Среднего Урала. *Геохимия* (10), 1032–1062.

Maslov A.V., Krupenin M.T., Kiseleva D.V. (2011) Litho-geochemistry of the Fine-Grained Siliciclastic Rocks of the Vendian Serebryanka Group of the Central Urals. *Geochem. Int.* 49 (10), 974–1001.

Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. (2017) Геохимический эффект грязевого вулканизма Булганаковского сопочного поля (Крым). *Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы*. М.: ГЕОХИ РАН, 355–360.

Морозов О.Л. (2000) Геохимия и литология пород аккреционной призмы хребта Пекульней (Центральная Чукотка). *Литология и полезные ископаемые* (2), 192–213.

Рахманов Р.Р. *Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр*. М.: Недра, 1987. 174 с.

Склярков Е.В. (Ред.) (2001) *Интерпретация геохимических данных*. М.: Интернет Инжиниринг, 288 с.

Собисевич А.Л., Горбатилов А.В., Овсяченко А.Н. (2008) Глубинное строение грязевого вулкана горы Ка-рабетова. *ДАН* 422(4), 542–546.

Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Зарубина Н.В., Карабцов А.А. (2008) Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин. *Вестник ДВО РАН* (4), 58–65.

Тверитинова Т.Ю., Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Лиходеев Д.В. (2015) Структурная позиция и особен-

- ности строения и формирования грязевого вулкана горы Карабетова. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана* (2), 106-122.
- Федоров Ю.А. (2012) Особенности мониторинга, контроля и прогноз деятельности подводных грязевых вулканов. *Природные и социальные риски в береговой зоне Черного и Азовского морей*. М.: Изд-во Триумф, 22-32.
- Федоров Ю.А. (2018) Изотопный состав как индикатор обстановки генерации водных и углеводородных флюидов грязевых вулканов Таманского полуострова. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 319-323.
- Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. (2011) Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ICP-MS). *Литосфера* (5), 117-123.
- Ходькова И.А., Гемп С.Д. (1970) Распространение лития, рубидия и цезия в водах и твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области. *Геохимия* (12), 1495-1503.
- Холодов В.Н. (2002) Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 1. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов. *Литология и полезные ископаемые* (3), 227-241.
- Холодов В.Н. (2012) Грязевые вулканы: распространение и генезис. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана* (4), 5-27.
- Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А., Гнатенко О.В. (1992) *Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона*. Киев: Наукова думка, 200 с.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И., Кутный В.А., Науменко П.И. (1986) *Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас)*. Киев: Наукова думка, 152 с.
- Vau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* **381**, 1-9.
- Bhatia M.R. (1983) Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *J. Geol.* **91**, 611-627.
- Bhatia M.R., Crook K.A.W. (1986) Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineral. Petrol.* **921**, 181-193.
- Braccialli L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S. (2007) Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins. *Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry* (Eds) Arribas J., Critelli S., Johnsson M.J. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 420, 73-93.
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.* **104**(1-4), 1-37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A. (1990) The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **97**(3-4), 256-267.
- Fedo C.M., Young G.M., Nesbitt H.W. (1997) Paleoclimatic control on the composition of the Paleoproterozoic Serpentine Formation, Huronian Supergroup, Canada: a greenhouse to icehouse transition. *Prec. Res.* **86**, 201-223.
- Herron M.M. (1988) Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrol.* **58**, 820-829.
- Idris A.M. (2008) Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast. *Microchem. J.* **90**(2), 159-163.
- Lykousis V., Alexandri S., Woodside J., De Lange G., Dahlmann A., Perissoratis C., Heeschen K., Ioakim Chr., Sakellariou D., Nomikou P., Rousakis G., Cases D., Ercilla G. (2009) Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander Mountains (Eastern Mediterranean Sea). *Mar. Petrol. Geol.* **26**(6), 854-872.
- Mhammedi N.A., El Mounni B., El Hmaid A., Raissouni A., El Arrim A. (2008) Mineralogical and geochemical study of mud volcanoes in north Moroccan atlantic margin. *African J. Environmental Science and Technology* **2**(11), 387-396.
- Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U., Zheng G., Shimizu H., Hattori K.H. (2011) A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China. *Appl. Geochem.* **26**, 1065-1076.
- Roser B.D., Korsch R.J. (1986) Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *J. Geol.* **94**, 635-650.
- Shakirov R.B., Sorochinskaja A.V., Syrбу N.S., Tsoy I.B., Nguyen H., Le D.A. (2018) Geochemical features of Sakhalin Island mud volcanoes. *Vietnam J. Earth Sci.* **40**(1), 56-69.
- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Novikova S., Khvorov P., Nigmatulina E., Belogub E., Kirillov M. (2018) Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: A new look at old issues (a case study from the Bulganak Field, Northern Black Sea). *Minerals* **8**, 344; <https://doi.org/10.3390/min8080344>
- Talas E., Duman M., Kucuksezgin F., Brennan M.L., Raineault N.A. (2015) Sedimentology and geochemistry of mud volcanoes in the Anaximander Mountain Region from the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bull.* **95**, 63-71.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 312 p.
- Ten Veen J.H., Woodside J.M., Zitter T.A., Dumont J.F., Mascle J., Volkonskaia A. (2004) Neotectonic evolution of the Anaximander Mountains at the junction of the Hellenic and Cyprus arcs. *Tectonophysics* **391**(1), 35-65.
- Vignesh A., Ramanujam N., Rasool Q., Swapan K.B. (2016) Geochemical evidence for provenance, tectonic settings and presence of gas hydrate in mud volcano sediments of Andaman Islands. *Oil Gas Res.* **2**: 111. <https://doi.org/10.4172/ogr.1000111>
- Wan Z., Shi Q., Yuan Y., Shi X., Xia B. (2015) Sedimentary and geochemical signatures of mud volcanoes in the southern margin of the Junggar Basin, Northwestern China. *J. Earth Sci.* **27**(2): <http://en.earth-science.net> <https://doi.org/10.1007/s12583-000-0000-0>