

---

**С.Н. Кох**<sup>1</sup>, **С.А. Новикова**<sup>1</sup>,  
**Э.В. Сокол**<sup>1</sup>, **В.Н. Меленевский**<sup>2</sup>, **Н.А. Маслаков**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины, Киев

## **СОВРЕМЕННАЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА СОПКИ ОБРУЧЕВА (БУЛГАНАКСКИЙ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИЙ ОЧАГ, КЕРЧЕНСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

---

**Евгению Федоровичу Шнюкову —  
учителю, академику, классику  
и просто замечательному Человеку  
посвящают эту статью авторы**

*В статье изложены результаты комплексного исследования современной минералообразующей системы травертинового источника сопки Обручева. Воды этого источника возникли в связи с процессом диагенеза глинистых осадков майкопской толщи. Температура их генерации оценивается в 52 °С (по Mg-Li термометру). Травертины характеризуются тяжелым изотопным составом углерода и кислорода, а также обогащены тяжелыми РЗЭ, что типично для карбонатов, осажденных из вод, возникших в связи с процессом метаногенеза. На испарительном барьере вдоль русла источника кристаллизуются водорастворимые Na соли (преимущественно бораты и карбонаты), аккумулирующие также Mg, I, Br, Rb, Sr, Ba. Отделение газов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S) при выходе источника на поверхность стимулирует развитие колоний тиобактерий, продуцирующих самородную серу и сульфат-ион.*

**Ключевые слова:** травертины, грязевый вулканизм, метаногенезис, тиобактерии, Керченский п-ов.

### **Введение**

По мере углубления представлений о явлении грязевого вулканизма за ним прочно закрепляется статус важнейшего звена в глобальном процессе дегазации осадочных толщ. Сегодня достоверно установлено, что в благоприятных тектонических обстановках грязевый вулканизм завершает многоступенчатый процесс диагенеза неконсолидированных осадков и созревания рассеянного органического вещества (Якубов и др., 1971; Higgins,

© С.Н. КОХ, С.А. НОВИКОВА, Э.В. СОКОЛ, В.Н. МЕЛЕНЕВСКИЙ, Н.А. МАСЛАКОВ, 2015

Saunders, 1974; Dimitrov, 2002; Лимонов, 2004). Грязевулканические провинции проявляют себя как области массовой эмиссии минерализованных вод, пульпы, метана, более тяжелых предельных углеводородов и  $\text{CO}_2$  (Ковалевский, 1940; Якубов и др., 1971; Шнюков и др., 1986; 2005; Рахманов, 1987; Лаврушин и др., 1996; 2012; Холодов, 2002; Dimitrov, 2002; Etiope, Klusman, 2002; Kopf, 2002). На протяжении последних 200 лет геологи пытались упорядочить фрагменты пестрой мозаики, каждый из которых представляет собой отдельный геологический процесс, в строгую концепцию явления грязевого вулканизма. В настоящее время охарактеризованы тектоническая и геологическая позиции вулканов; типы построек; литология твердых выбросов и, в меньшей мере, сценарии эксплозий (Якубов и др., 1971; Авдусин, 1948; Higgins, Saunders, 1974; Холодов, 1983; 2002; Шнюков и др., 1986; 2005; Kopf, 2002; Dimitrov, 2002; Лимонов, 2004; Алиев, 2006).

Всесторонне изученная мезо-кайнозойская Керченско-Таманская провинция, сохраняющая активность до сегодняшнего дня, является эталонной территорией, на примере которой были установлены и доказаны многие положения теории образования и функционирования грязевых вулканов. Статья посвящена характеристике «малых» объектов, сосредоточенных на сопке Обручева в пределах крупнейшего на Керченском полуострове Булганакского грязевулканического очага. В 2007 году Е.Ф. Шнюковым на вершине сопки Обручева были обнаружены локальные области прогрева грунтов. Выяснение природы этой термической аномалии инициировало анализ сосредоточенных здесь фокусов разгрузки флюидов, характеристике которых посвящена эта публикация.

### **Краткий очерк геологического строения района**

Керченская провинция грязевых вулканов, где сосредоточены травертиновые поля и источники, относится к структурам южного борта Индо-Кубанского предгорного прогиба.

На Керченском полуострове суммарная мощность мезокайнозойского осадочного чехла, залегающего на эродированном фундаменте, превышает 10 км. Чехол сложен пологозалегающими преимущественно морскими осадками широкого возрастного диапазона (верхний триас — плиоцен). Породы древнее палеогеновых на территории полуострова не обнажаются. Площади развития грязевых вулканов и глиняных диапиров на Керченском и соседствующем с ним Таманском полуостровах совпадают с зоной максимальных мощностей олигоценых и миоплиоценовых глинистых толщ. В частности, в районе расположения крупнейшего на Керченском полуострове Булганакского грязевулканического очага фундамент погружен на глубину до 13—15 км, а суммарная мощность олигоценых и миоплиоценовых глинистых толщ достигает 3500—5000 м (Шнюков и др., 2005).

В смежных районах Таманского полуострова и в бассейнах обрамления Большого Кавказа палеоген-неогеновые толщи обладают колоссальными ресурсами углеводородов (являются нефте- и газоносными), характеризуются наличием зон аномально высоких пластовых давлений и мощным проявлением древнего и современного грязевого вулканизма (Шнюков и др., 2005, Лаврушин, 2012). В северо-восточной части Крыма майкопская ( $P_3 + N_1^1$  mk) толща также газоносна, но ресурсы газа ограничены (Васильев, 1975).

В северо-восточной части Керченского полуострова, где сосредоточено большинство грязевых вулканов, главным образом развиты морские осадки среднего ( $N_1^2$ , тарханский, чокракский, караганский, конкский ярусы) и верхнего миоцена ( $N_1^3$ , сарматский и меотический ярусы). Породы майкопской свиты ( $P_3 + N_1^1$ mk) преимущественно обнажаются в сводовых частях антиклинальных структур. Осадочный чехол здесь значительно осложнен третичной складчатостью и диапиризмом. Основная структурная перестройка этой (южной) ветви Индоло-Кубанского предгорного прогиба началась в меотическое время в связи с коллизионным поддвигом Черноморских структур под Крымское горное сооружение. Позднее, в результате локального поддвига по Парпачскому разлому, неогеновые отложения Керченско-Таманского прогиба подверглись дополнительному горизонтальному сжатию и были смяты в широкие складки широтного простирания. В итоге современный структурный план северо-восточной части Керченского полуострова определяется системой мелких субширотных складок с ундурированными осями (Ткачук, 1970; Володин, 1993; Белецкий, Белокрыс, 2013).

Формирование ядер многих антиклинальных структур Керченского полуострова сопровождалось прорывом пластичных глинистых масс. С ядрами большинства таких складок связаны современные и ископаемые грязевые вулканы. Поскольку ядра многих антиклинальных складок сложены эрозионно-нестойкими майкопскими глинами, характерной чертой данного района является развитие инверсионного (обращенного) рельефа. Ядра антиклиналей размыты и представляют собой понижения местности. Их окружают выступающие в рельефе положительные формы — кольцеобразные или эллиптические скалистые гребни, сложенные плотными и твердыми мшанковыми рифовыми известняками меотического яруса ( $N_1m$ ) (Ткачук, 1970).

Гидрогеологические особенности Крыма освещены в литературе слабо, несмотря на острый дефицит на полуострове питьевой и технической воды.

Воды верхнемеловых отложений Керченского полуострова имеют достаточно выдержанный гидрокарбонатно-натриевый состав. Для подземных вод, связанных с отложениями неогена, напротив, характерна пестрота минерализаций и типов (сероводородные, азотные, метановые холодные и термальные). Немногочисленные холодные углекислые источники (Сэнт-Элинский, Султановский, Булганакский, Тарханские и Каялы-Сартские) сосредоточены в восточной части полуострова на площадях развития грязевого вулканизма, где приурочены к чокракским ( $N_1^2c$ ) известнякам. Водоносный горизонт вблизи источников вскрыт на глубинах от 115 до 500—600 м. В районе Тарханских травертиновых источников чокракские брекчированные известняки непосредственно выходят на поверхность (Альбов, 1956; Куришко и др., 1968; Ткачук, 1970).

Все керченские углекислые источники относятся к гидрокарбонатно-хлоридному натровому типу; содержание свободной углекислоты 0,54—2,0 г/л. В составе газов доля  $CO_2$  составляет 44—92 об.%. Общая минерализация вод составляет 7—14 г/л, причем сильно варьирует для одного и того же источника (в зависимости от сезона). Характерно значительное обогащение вод этого типа бромом и йодом (в мг/л): Сэнт-Элинский источник I — 11—22, Br — 44—59; Каялы-Сарт — I—23, Br — 56, а также бором (до 83 мг/атом/л) (Зарицкий, 1986). Следует отметить, что грязевулканические воды также резко обогащены бором, на что указывает обилие стяжений улексита ( $NaCa(B_5O_6)(OH)_6 \cdot 5H_2O$ ) и буры

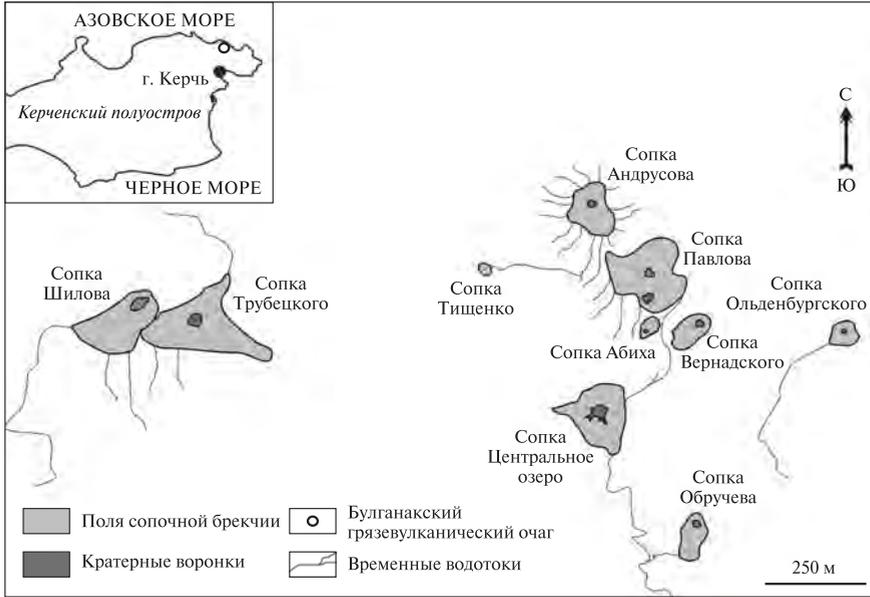


Рис. 1. Схема расположения объектов в пределах Булганакского грязевулканического очага

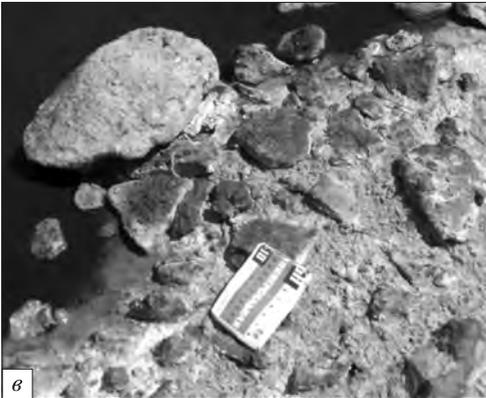


Рис. 2. Сопка Обручева, Булганакский грязевулканический очаг, Керчь, фото 2008 г. а — травертиновый источник под южным склоном сопки Обручева; б — маломощный современный травертиновый покров, формирующийся в русле источника; в — черный цвет ила, отлагающегося в сероводородных источниках, обусловлен обилием тонкодисперсных полисульфидов железа. В нейтральной или слабощелочной среде сероводородных источников из числа литофильных сероокисляющих бактерий преобладают тионовые

( $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) в сопочной брекчии Булганакского очага (Куришко и др., 1968; Ткачук, 1970; Шнюков и др., 2005).

Сопка Обручева ( $45^{\circ}25'00''\text{N}$ ,  $36^{\circ}28'56''\text{E}$ ) располагается в южной части Булганакского гразевулканического очага — крупнейшего на территории Керченской провинции. Очаг приурочен к тектоническим нарушениям, прослеженным до глубин 2—4 км (Шнюков и др., 2005). В ландшафтном отношении изучаемый объект расположен на территории степного Крыма, в северной части Керченского полуострова близ побережья Азовского моря (рис. 1). Район характеризуется континентальным климатом со средней температурой зимнего периода около  $+1^{\circ}\text{C}$  и средней июльской температурой около  $+25^{\circ}\text{C}$ . Среднее количество осадков составляет около 300—400 мм, около 80 % из них выпадает в период с ноября по апрель (Макунина, 1985).

Сопка Обручева имеет С—Ю простирание и возвышается над уровнем центральной впадины, занятой солончаком, на 20 м. Поверхность сопки целиком сложена сопочной брекчией, слабо преобразованной процессами выветривания. Развитый почвенный горизонт отсутствует. На вершине сопки расположены слабогазирующие грифоны. В основании южного обрывистого склона изливается малодобитный источник ( $\leq 0,1$  л/сек) из чокракских известняков ( $\text{N}_1^2$ ). С этим источником также связаны маломощные современные и старые травертиновые покровы (рис. 2). В вершинной части сопки в 2008 году на площади около  $10 \text{ м}^2$  были обнаружены 4 локальные термические аномалии.

### Материалы и аналитические методы

Полевое обследование травертиновых покровов выполнялось в 2008 и 2012 гг. Пробоотбор воды из источника сопки Обручева был осуществлен в июне 2012 года после аномально холодной зимы с обильными осадками. Измерение температуры в областях прогрева сопочной брекчии производилось в августе 2008 г. (точность измерений  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Во избежание искажений в оценке температур обследование участка выполнялось утром (с 8 до 10 часов). Замеры температуры грунтов были выполнены в искусственных углублениях на глубине от 20 до 30 см, чтобы избежать влияния инсоляции. Во всех случаях термометр помещался в искусственно созданную тень. В каждой точке параллельно контролировалась температура поверхности грунта, которая составила  $\sim 35^{\circ}\text{C}$ , и температура воздуха, которая за это время не изменилась и составила  $\sim 33^{\circ}\text{C}$ .

Аналитическая информация получена в лабораториях и Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (МИИ СО РАН) на базе ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Для диагностики фазового состава травертинов, водорастворимых солей, грунтов и определения химического состава индивидуальных фаз были использованы методы петрографического, микронзондового (микроанализаторы Camebax-Micro и JXA-8100), рентгенофазового анализов (порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D-8 GADDS) и сканирующей электронной микроскопии. Базовым прибором был сканирующий электронный микроскоп Mira 3 (Tescan) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (детектор X-Max). Для полуколичественного определения составов минералов и органических фаз и изучения их морфологии также был использован микроскоп LEO 420 SEM. Микроморфология фаз и их полуколичественный анализ выполнялся на сколах образцов, напыленных золотом.

Прецизионное определение содержаний редких и редкоземельных элементов в травертинах было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELEMENT Finnigan MAT. Процедура анализа детально описана в работе (Nikolaeva et al., 2008). Для внешней калибровки использовался раствор от кислотного разложения стандартного образца ВНВО-2. Аналитическая точность составила 10 % для всех элементов. Селективное растворение кальцита для анализа осуществлялось по модифицированному алгоритму (Feng et al., 2009).

Микроэлементный состав пород также определялся методом РФА СИ в Сибирском центре коллективного пользования синхротронного излучения СО РАН на базе Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск). Для анализа использовалось синхротронное рентгеновское излучение с энергией 23 кV и 42 кV. Навески тонкого измельчения (<100 меш) образцов пород массой 30 мг были запрессованы в таблетки диаметром 6 мм при 120–150 кг/см<sup>2</sup>. Образцы природного доломитизированного известняка СИ-1 и СИ-2 производства Иркутского института геохимии использовались в качестве внешнего стандарта. Относительная ошибка воспроизводимости метода составила 10–15 %. Детали метода описаны в (Phedorin et al., 2000).

Анализ образцов кальцита из травертинов на изотопы углерода и кислорода был выполнен в ИГМ СО РАН. Изотопный состав CO<sub>2</sub> после растворения мономинеральных проб в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 75 °C анализировался на масс-спектрометре CF-IR-MS Finnigan MAT 253 с Gas Bench-II. Масс-спектрометр калибровался по стандарту NBS18 и NBS19. Аналитическая ошибка воспроизводимости метода составляет ±0,1 ‰ для углерода и ±0,2 ‰ для кислорода. Определение изотопного состава кислорода выполнено в ГИН РАН.

Переменные параметры воды источника, такие как температура и pH, были замерены in situ. Пробы воды для определения макрокомпонентного и микроэлементного состава фильтровались в течение 1 суток через мембранные фильтры (0,45 мкм). Концентрации анионов были определены турбидиметрическим (Cl<sup>-</sup>) и титриметрическим (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) методами по методикам (Jeffery, 1970; Energlin, Brealey, 1971). Главные катионы (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na), S, B, а также элементы-примеси в воде источника были определены методом ICP-AES (IRIS Advantage) в ИГМ СО РАН. Относительная ошибка определения концентраций не превышала 15 % для всех проанализированных элементов.

Анализ органического вещества из зон термических аномалий на сопке Обручева был выполнен методом пиролиза в варианте Рок — Эвал (RE pyrolysis), который предназначен для диагностики нефтематеринских пород. Объектами анализа были 3 пробы сопочной брекчии, обогащенные органическим веществом (Сорг ~8 мас.%). Анализ выполнен на анализаторе SR Analyzer фирмы Humble Instr.Inc.<sup>™</sup> Благодаря своей простоте и надежности этот метод в последнее время стал широко использоваться для исследования незрелого органического вещества (ОВ) в образцах почв и современных озерных и морских осадков (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). Суть метода заключается в нагреве пробы в токе гелия по температурной программе — на первой ступени при изотерме T = 250 °C (3 мин.), далее со скоростью 25 °C/мин. до 650 °C с последующей минутной выдержкой при этой температуре; поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик (ПИД), который регистрирует только углево-

дородную составляющую. Молекулярный состав органического вещества был определен посредством хромато-масс-спектрального анализа образовавшихся продуктов (Пир-ХМС). Аналитические исследования и последующая интерпретация хроматограмм по общему ионному току (ОИТ) были выполнены в ИНГГ СО РАН (г. Новосибирск) к.ф.-м.н. В.Н. Меленевским по оригинальной методике ПИР-ХМС (Меленевский и др., 2009). Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных (NIST) и опубликованных в литературе (Ralph, Hatfield, 1991; Stankiewicz et al., 1997) масс-спектров и времен удерживания. Анализ осуществлялся в режиме последовательного прогрева: на первой ступени при 320 °С проводилась термодесорбция УВ, принадлежащих липидной составляющей ОВ; при этой температуре возможно также разложение лабильных соединений. После ХМС анализа образовавшихся соединений проводился повторный прогрев остатков пробы при 610 °С и анализ пиролизата, пиролиз проб осадков проводился только при этой температуре.

### Микроэлементный состав воды травертинового источника сопки Обручева

В июне 2012 года воды травертинового источника сопки Обручева имели температуру 26 °С, pH = 7,95 и отличались высокой минерализацией (мг/л): сухой остаток — 12200 мг/л;  $\text{HCO}_3^-$  — 6400;  $\text{Cl}^-$  — 3350; Na — 4260; Ca — 93; Mg — 57 (рис. 3). Воды относятся к  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$  типу и предварительно могут быть квалифицированы как продукт смешения Cl-Na-Ca рассолов и содовых вод. Содержание сульфатов не превышает предела их обнаружения  $\leq 12$  мг/л. Воды отличаются ураганное содержания бора до 305 мг/л. Наряду с этим они обогащены (в мг/л): Ba — 0,94; Sr — 2,0; Li — 1,5, они также содержат Fe — 0,089; Al < 0,05; Mo < 0,0005 (в мг/л) и Hg — 0,050 мкг/л. На испарительном барьере кристаллизуются Na соли — галит ( $\text{NaCl}$ ), трона ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и гейлюссит ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Их сопровождают тинкалконит ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), бура ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) и нортупит ( $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ ). Водорастворимые натровые соли аккумулируют I, Br, Rb, Sr, Ba (табл. 1), выявляя тем самым геохимическую специализацию этих вод.

Гидрохимические характеристики воды, определенные в пробах, отобранных в 2012 г., были сопоставлены с данными 1962 года (Куришко и др., 1968). При слабо изменившейся величине pH (8,2), общая минерализация воды источника в 2012 г. уменьшилась, концентрация  $\text{Cl}^-$  не изменилась, а содержание  $\text{HCO}_3^-$  возросло с 6100 мг/л до 6400 мг/л. Концентрация Ca выросла с 52,5 мг/л

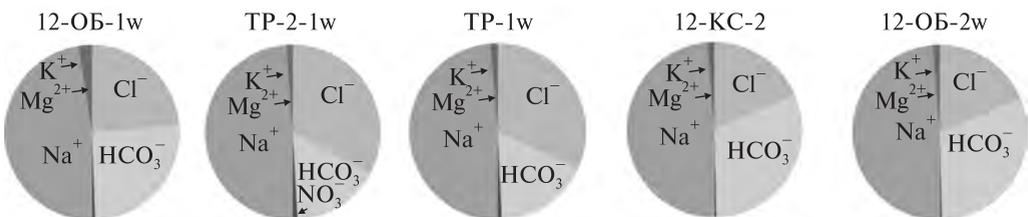


Рис. 3. Соотношение основных ионов в составе вод источников сопки Обручева (ОБ) в сравнении с таковым в воде источников Большого Тархана (ТР), и грунтовых вод урочища Каялы-Сарт (КС)

Таблица 1. Состав водорастворимых Na-солей, сопутствующих травертинам Булганакского грязевулканического очага (по результатам анализа проб методом РФА-СИ) (в ppm)

Проба	n-11	n-12bel	n-12zel	n-9
Cr	16,80	4,47	25,30	7,56
V	26,20	6,17	8,72	11,70
Ni	15,6	6,2	7,8	10,2
Cu	11,1	5,2	4,8	6,5
Zn	28,7	10,8	17,3	16,0
Ga	4,7	1,7	2,4	3,1
Ge	6,7	1,1	1,6	5,1
Br	145	127	81	194
Rb	21,3	4,4	6,8	11,9
Sr	108	103	179	64
Y	6,2	1,1	1,5	2,9
Zr	43,8	7,4	11,6	30,8
Nb	2,3	0,4	0,7	1,1
Mo	0,8	0,1	0,1	1,2
As	4,9	3,5	4,5	9,6
Pb	4,8	3,1	3,5	5,1
Th	1,6	нпо	нпо	нпо
I	316	174	137	219
Ba	123	44	55	76

Примечание: нпо — ниже предела обнаружения; концентрации Se, U, Ag, Cd, In и Sb ниже пределов обнаружения.

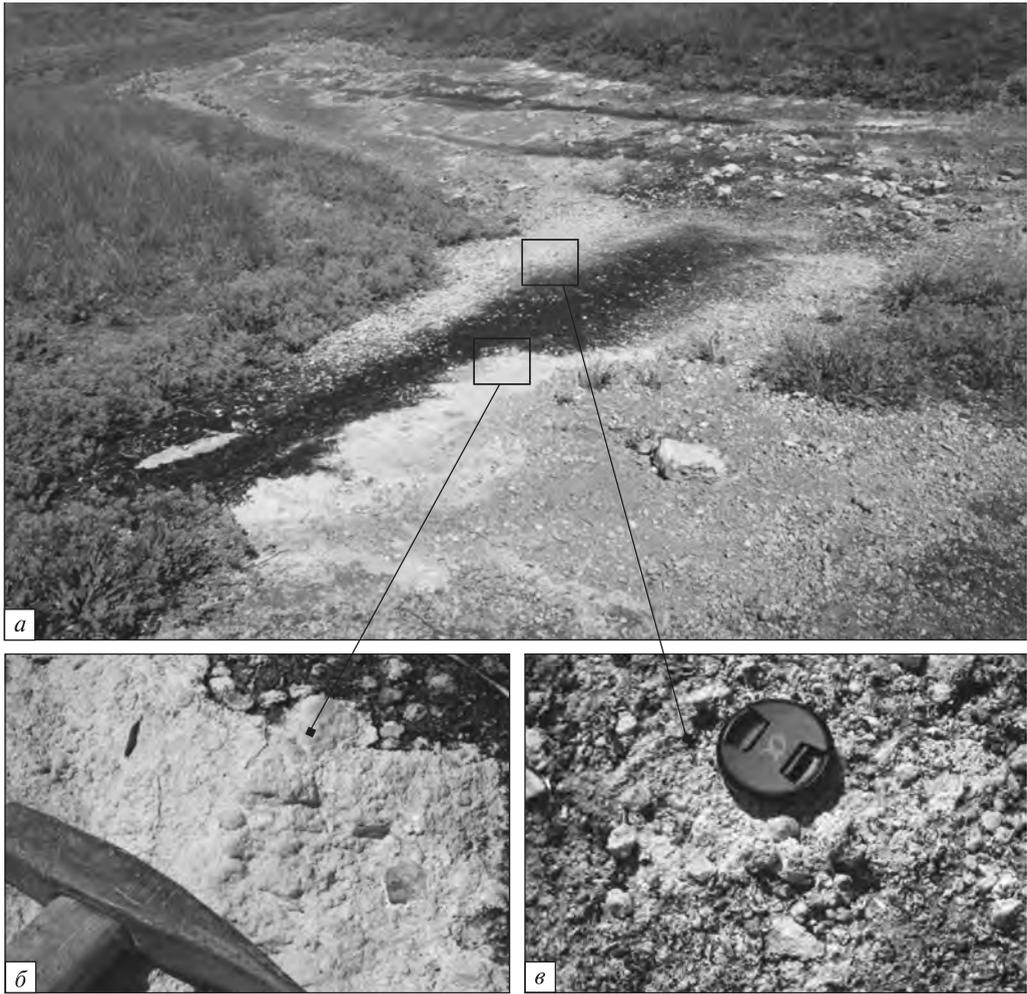
до 93 мг/л, тогда как содержание Mg понизилось вдвое (со 122 до 57 мг/л). В замерах 1962 г. бром в водах источника обнаружен не был, тогда как содержания I достигали 30,7 мг/л. В составе спонтанных газов, выделявшихся грифонами сопки Обручева в 1962 г. наряду с доминирующими (в об. %)  $\text{CH}_4$  — 94,15 и  $\text{CO}_2$  — 1,71 были также обнаружены и тяжелые углеводороды — 0,32 об.% и  $\text{N}_2 + \text{He} + \text{Ar}$  — 3,78 об.% (Куришко и др., 1968).

Изотопный состав кислорода воды травертинового источника сопки Обручева определен нами впервые и отличается значительным обогащением тяжелым изотопом  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} = +11,3 \text{‰}$ , VSMOW, SMOW). Водорастворимая форма неорганического углерода (гидрокарбонат-ион ( $\text{HCO}_3^-$ ), характеризуется тяжелым изотопным составом углерода ( $\delta^{13}\text{C} = +17 \text{‰}$  VPDB).

Полученные гидрогеохимические данные свидетельствуют, что через Булганакский грязевулканический очаг и его травертиновые источники идет разгрузка холодных вод  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$  типа, обладающих высокой минерализации и обогащенных I, Br и B. Геохимические характеристики этих вод позволяют отнести их к водоносному комплексу майкопских глин ( $\text{P}_3 + \text{N}_1$ ), охарактеризованных ранее (Альбов, 1956).

## Травертины

**Минералогическая характеристика.** На изученной площади новые травертиновые покровы сосуществуют с частично разрушенными старыми травертиновыми образованиями. Современные травертины осаждаются в местах просачивания минерализованных вод из чокракских известняков и вдоль



**Рис. 4.** Травертиновый источник на сопке Обручева, Керченский полуостров: *a* — панорама травертинового источника. Минерализованные воды источника вытекают из-под скального выхода брекчированных чокракских известняков; *б, в* — натечные корочки свежих травертинов, цементирующие фрагменты чокракских известняков

русла источника. Они образуют массивные и маломощные корочки, цементирующие фрагменты чокракских известняков, корни растений и траву. Травертиновые новообразования слоистые и нередко комковатые. Поверхность новообразованных травертинов часто покрыта корочками высолов, водорослями, микробиальными пленками и иногда черным (сульфидным ?) илом. Цвет травертинов белый, сероватый, желтоватый (рис. 2, 4).

Старые, частично разрушенные покровы ожелезненных травертинов располагаются в 10—15 м от современного русла источника вне зоны просачивания воды. Они образуют тонкие корочки, цементирующие фрагменты чокракских известняков, зерна обломочного кварца и растительные остатки. Корочки водорастворимых солей на поверхности старых травертинов, как правило, отсутствуют.

Минеральный состав новых и старых травертинов сопки Обручева идентичны — абсолютно преобладает микритовый и спаритовый кальцит. Они также

Таблица 2. Микроэлементный состав кальцитов (ppm) из травертинов Керченской провинции (по результатам анализа образцов методом ICP-MS)

Проба	Чокракский известняк	Кальциты из современных травертинов	
	Ч-1	ТР-1-3	12-0Б-2
Na	1775	2610	5202
Mg	35487	6071	12047
Al	1874	299	160
P	492	187	376
Sc	0,70	0,24	0,05
V	7,88	0,87	0,28
Cr	25,8	0,38	0,42
Co	6,28	0,74	0,20
Sr	1474	4290	6112
Mo	2,56	bdl	0,02
Cs	0,26	0,77	0,04
Ba	234	5789	3086
La	2,52	0,47	0,38
Ce	5,76	1,06	0,89
Pr	0,70	0,13	0,12
Nd	2,77	0,51	0,50
Sm	0,58	0,12	0,11
Eu	0,14	0,31	0,18
Gd	0,72	0,15	0,14
Tb	0,10	0,02	0,02
Dy	0,62	0,12	0,08
Y	4,00	0,81	0,45
Ho	0,13	0,02	0,02
Er	0,39	0,07	0,05
Tm	0,06	0,01	0,01
Yb	0,40	0,06	0,05
Lu	0,06	0,01	0,01
Th	0,75	0,13	0,04
U	5,13	0,03	0,04
ΣРЗЭ	14,9	3,06	2,55

Примечание: Ч-1 — известняк чокракского коллекторного горизонта (образец сравнения); ТР-1—3 — травертин, Большой Тархан; 12-0Б-2 — травертин из покрова на сопке Обручева.

содержат глинистое вещество, гидроксиды железа, зерна обломочного кварца и полевого шпата. В свежих травертинах перечисленные фазы содержатся в количестве < 5 об. %, тогда как в старых их содержание может достигать 10—20 об. %. Арагонит обнаружен не был. По данным селективного выщелачивания карбонатной фракции кальциты травертинов обогащены (в ppm): Na — 5202, Mg — 12047, Sr — 6112, Ba — 3086, а также содержат V — 0,3, Cr — 0,4, Cs — 0,04, Th — 0,04, U — 0,04 (табл. 2).

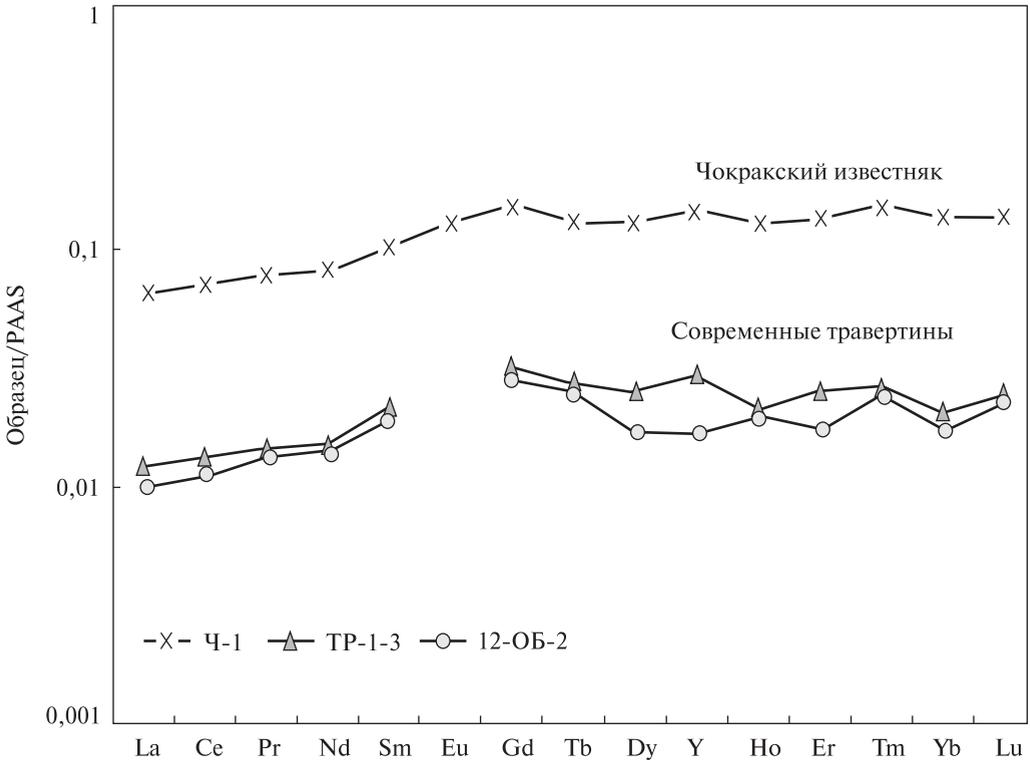
В целом травертины сопки Обручева отличаются предельно простым минеральным составом и морфологией, которые не менялись во временном диапазоне, разделяющем новообразованные и старые отложения. Отсутствие в них арагонита, обычно кристаллизующегося из вод теплых и горячих источников (T = 30—60 °C) (Friedman, 1970; Sturchio, 1990; Pentecost, 1995a; Fouke et al., 2000; Drysdale et al., 2002; Dilsiz et al., 2004; Лаврушин, 2012), позволяет предполагать, что темпе-

ратура этого источника не менялась значительно, и во всем временном интервале травертинообразования воды оставались холодными. Очень низкие концентрации в водах Sr (2,0 мг/л), эффективно стабилизирующего метастабильный арагонит, также, по-видимому, способствовали возникновению кальцита. В источниках, из вод которых кристаллизуется арагонит, концентрации Sr варьируют от 8 до 30 мг/л (Ishigami, Suzuki 1977; Pentecost, 1995b; Kanellouopoulos, 2012). Морфология минеральных индивидов и агрегатов кальцитов, слагающих травертины сопки Обручева, типична для продуктов кристаллизации из пересыщенных растворов (Григорьев, Жабин, 1975; Краснова, Петров, 1997).

Водорастворимые натровые соли (галит, тинкалкони́т, трона, гейлюссит и нортупит), кристаллизующиеся на испарительном барьере вдоль источника (Деяк, 2010), также регулярно присутствуют в порах современных травертинов, где растут из захваченных минеральным агрегатом вод по мере высыхания образцов. Отдельно следует отметить регулярное присутствие бората — тинкалкони́та. Высокие и даже ураганные концентрации бора являются характерной особенностью водных флюидов грязевулканических систем (Korff, 2002; Korff et al., 2003; Шнюков и др., 2005), в том числе и вод источника сопки Обручева. Соли различных источников, расположенных в пределах Булганакского очага, обогащены (в ppm): I — 137—316, Br — 81—194, Zn — до 29, Ga — до 5, Ge — до 7, As — до 10, Pb — до 5, Th — до 1,6 (табл. 1).

**Геохимическая характеристика травертинов.** Поскольку P3Э + Y характеристики исключительно стабильны и сохраняются даже при перекристаллизации карбонатов, они обладают высокой генетической информативностью (Webb et al., 2009; Azmy et al., 2011). Современные травертины сопки Обручева в сравнении с чокракскими известняками (породами регионального водоносного коллектора) значимо обеднены P3Э ( $\Sigma P3Э = 2,6$  ppm). Спектр распределения P3Э+Y кальцита, слагающего современный травертин (обр. 12-ОБ-2), близок к таковому PAAS (рис. 5, табл. 2). PAAS-нормализованный состав кальцита травертинов характеризуется 1,5-кратным обогащением тяжелыми P3Э (HREE) в сравнении с легкими (LREE). Обогащение средними P3Э (La/Yb  $\approx 0,6$ ) — умеренное. Корректно оценить величину Eu аномалии не представляется возможным, из-за высокого Ba/Eu отношения и низких концентраций самого Eu в кальците. В целом геохимические особенности новообразованного карбоната указывает на связь вод современного травертинового источника с диагенезом глинистых толщ. С наибольшей вероятностью ими следует признать майкопскую толщу.

Для кальцита из современного травертина сопки Обручева (обр. 12-ОБ-2) также был определен изотопный состав кислорода и углерода. Кальцит характеризуется тяжелым изотопным составом и углерода ( $\delta^{13}C = +17,5$  ‰ VPDB), и кислорода ( $\delta^{18}O = +8,1$  ‰ VPDB). По сравнению с ними типично морской чокракский известняк обладает значительно более легким изотопным составом C ( $\delta^{13}C \approx -12,4$  ‰ VPDB) и O ( $\delta^{18}O \approx 2,2$  ‰ VPDB). Значения  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$  кальцита из травертина сопки Обручева близки к таковым кальцитов из травертинов Большого Тархана. Тяжелый изотопный состав углерода в кальцитах травертинов этих двух площадей ( $\delta^{13}C$  от +8,1 до +17,5 ‰ VPDB), указывает на поступление газоводных флюидов с глубин, значительно превышающих уровень расположения неогеновых водоносных коллекторов. Изотопный состав кислорода кальцитов близок к постоянному и является аномально тяжелым ( $\delta^{18}O$  от +8,1 до



**Рис. 5.** Спектры REE+Y кальцитов из травертинов Керченского полуострова, нормированные на PAAS (Taylor, McLennan, 1985): Ч-1 — известняк чокракского коллекторного горизонта (образец сравнения); TP-1-3 — современный травертин, Большой Тархан; 12-0Б-2 — современный травертин из покрова на сопке Обручева. На графике не приведены данные для Eu из-за высокого Ва/Eu отношения, низких концентраций Eu и невозможности в этом случае корректно учесть их наложение

+12,9 ‰ VPDB). Для сравнения изотопный состав кислорода травертинов Кавказа —  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-1,9$  до  $-14,2$  ‰ VPDB (Лаврушин и др., 2012).

**Реконструкция источников вещества.** Таким образом, комплекс изотопно-геохимических данных совокупно свидетельствует о том, что воды травертинового источника сопки Обручева возникли в процессе диагенеза глинистых осадков, вероятно, майкопского возраста. Следует подчеркнуть, что именно майкопская толща является главной нефтегазоносной толщей региона, созревание которой сопровождалось и сопровождается интенсивной генерацией углеводородов, в частности метана (Рахманов, 1987; Алиев и др., 2009). В отсутствие на Керченском полуострове магматических комплексов моложе палеозойского возраста, необычный изотопно-тяжелый состав углерода и кислорода кальцитов, кристаллизовавшихся из вод травертинового источника сопки Обручева, убедительно подтверждает связь этих флюидов именно с процессом метаногенеза.

Изотопно-тяжелый углекислый газ ( $\delta^{13}\text{C} = +5 \div +24$  ‰ VPDB) формируется при значительном фракционировании изотопов углерода в процессе глубокого диагенетического преобразования осадков, сопровождающегося образованием термогенного метана ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-40$  до  $-50$  ‰ VPDB) (Campbell, 2006). При повышении давления такой  $\text{CO}_2$  растворяется в формационных водах с об-

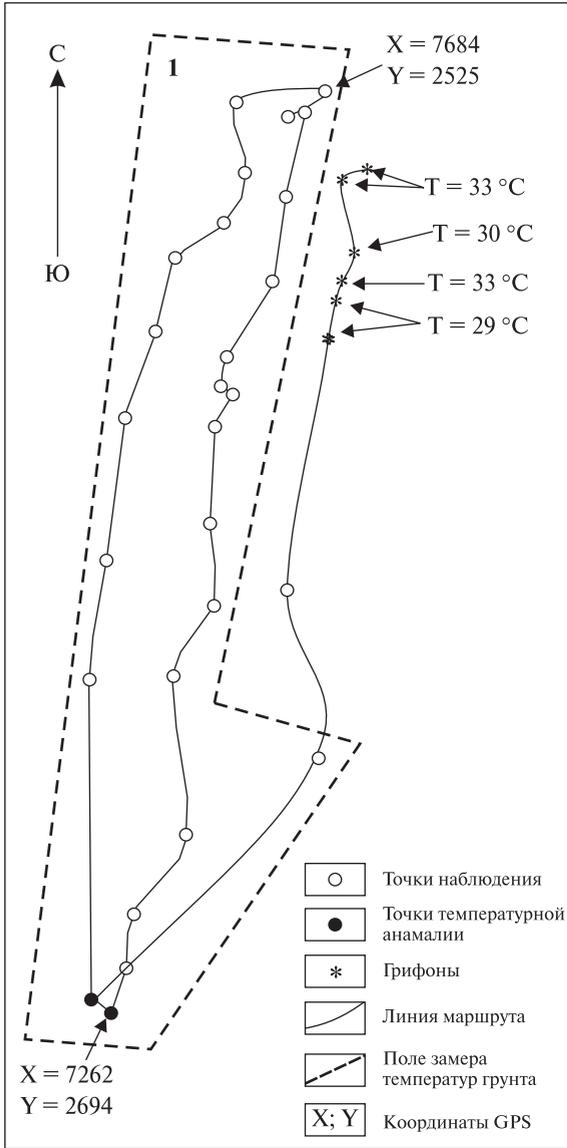
разованием  $(\text{HCO}_3)^-$ -иона, также обогащенного тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ . С ростом концентрации  $(\text{HCO}_3)^-$ -иона интенсивность взаимодействия вода-порода значительно возрастает, и растворы резко обогащаются макро- и микроэлементами, включая РЗЭ. Подъем таких вод к поверхности осуществляется по активным разломам глубокого заложения (Maercklin, 2004). При сбросе давления комплекс  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2\text{aq}}$  стремительно распадается с образованием осадка карбоната кальция:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2\text{aq}} \rightarrow \text{CO}_2_{\text{газ}} \uparrow + \text{CaCO}_3_{\text{тв.}} \downarrow$ . Этот процесс способствует дальнейшему фракционированию изотопов углерода и РЗЭ (Choi et al., 2009). Как следствие карбонатные осадки источников, воды которых возникли в связи с процессом метаногенеза, приобретают комплекс уникальных изотопно-геохимических характеристик: (1) тяжелый изотопный состав углерода; (2) тяжелый изотопный состав кислорода; (3) обогащение тяжелыми РЗЭ (HREE). Этим модельным представлениям целиком соответствуют все полученные изотопно-геохимические характеристики вод и карбонатных осадков травертинового источника сопки Обручева.

Расчеты, выполненные по Mg-Li термометру (Kharaka, Mariner, 1989) для кальцита современного травертина, позволили оценить температуры генерации водных растворов источников сопки Обручева в  $52^\circ\text{C}$ . Это отвечает глубинам 2,5—3 км и соответствует уровню расположения майкопской толщи (Шнюков и др., 2005). Вместе с тем аномально тяжелый состав кислорода кальцита из травертиновых покровов позволяет предполагать поступление в майкопскую толщу вод из более глубоких горизонтов. Таким образом, можно сделать вывод, что на Керченском полуострове через Булганакский грязевулканический очаг в настоящее время идет разгрузка глубинных седиментационных вод, фактически не разбавленных инфильтрационной компонентой.

## Термические аномалии сопки Обручева

**Общие сведения.** В 2007 году Е.Ф. Шнюковым на вершине сопки Обручева были обнаружены локальные области прогрева сопочного покрова. Для того, чтобы установить источник этой термической аномалии, нами летом 2008 года были закартированы и опробованы площади прогрева грунтов (рис. 6).

Всего было зафиксировано 4 локальных области прогрева сопочного покрова на площади около  $10\text{ м}^2$ . С помощью расчисток удалось установить, что эти участки имеют различную конфигурацию. Две наиболее крупных области, размером  $\sim 40 \times 30\text{ см}$ , имели овальные очертания. Два других участка прогрева оказались приурочены к узким трещинам, секущим сопочный покров (рис. 7). В зонах прогрева слабовыветрелая брекчия резко меняла окраску. В приповерхностном слое мощностью не более 10 см рыхлый материал брекчии приобретал необычную для нее палевую и красноватую окраску. Ниже располагалась зона насыщенного черного цвета, которая распространялась вниз на глубину до 0,5 м. Комковатый грунт в пределах этой «черной зоны» обладал характерным жирным блеском, был увлажнен, пластичен и пропитан веществом, внешне напоминающим битумоиды. Описанный субстрат цементировался обильными сгустками и пленками белого желеобразного вещества. Эта находка была тем более странной, что обследование объекта проводилось 14 августа — в период длительной засухи, сопровождавшейся повышением дневной температуры воздуха до  $40^\circ\text{C}$ .



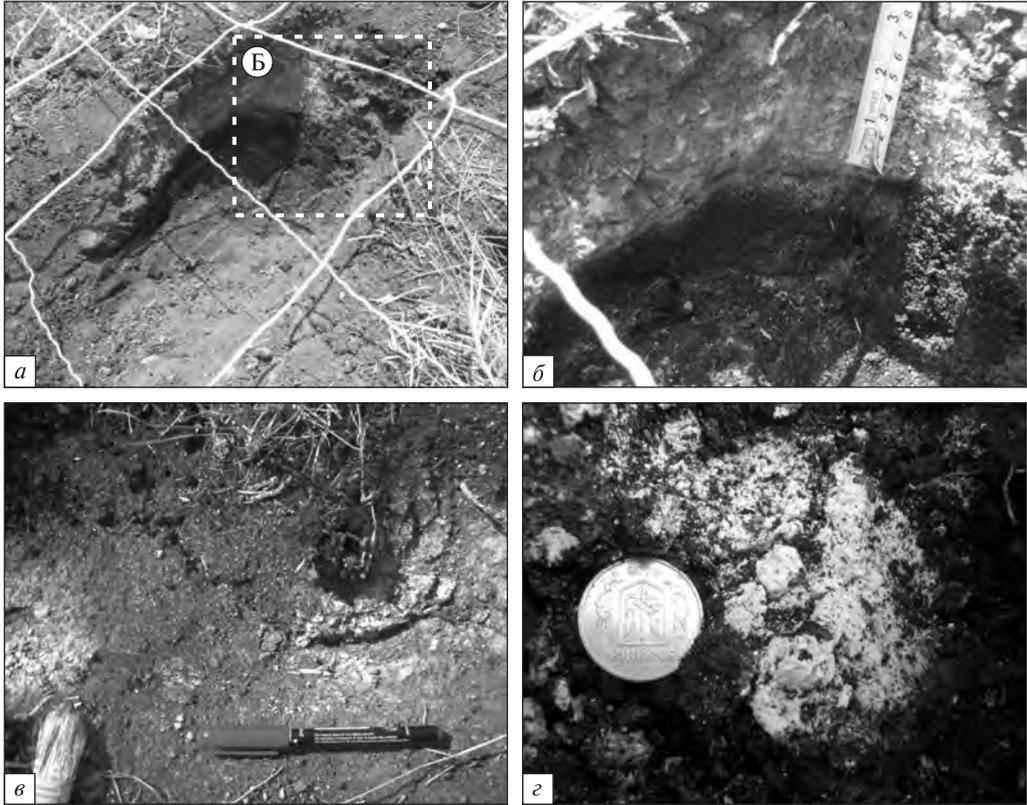
**Рис. 6.** Схема обследования сопки Обручева в августе 2008 г.

Еще одной особенностью «черных зон» оказалось регулярное присутствие на поверхности комочков грунта, пропитанных «битумоидами», скоплений порошковой самородной серы (на глубине от 2—3 до 10 см) (см. рис. 7). Минерал совместно с «битумоидами» также регулярно присутствовал в обрамления трещин. В местах развития «битуминозной» пропитки, на глубине 20—35 см, грунты были прогреты до 38—49 °C (рис. 8). Наиболее высокие значения температур (~48—49 °C) были зафиксированы на глубине 30—35 см от поверхности. Температура грунта в смежных участках (обычная брекчия без «битуминозной» пропитки) на глубине 20—35 см составила (29—33 °C). Температура поверхности во всех точках замеров составляла около 35 °C, а температура воздуха во время измерений не менялась (33 °C).

**Фазовый состав и микроморфология минеральных индивидов из «черных зон» сопки Обручева.** Пробы грунта, пропитанного «битуминозным» веществом и самородной серой, были высушены

на открытом воздухе. Через несколько часов куски грунта утратили пластичность и характерный смолистый блеск, стали монолитными и приобрели хрупкость (подобно минеральным «сухарям»). После испарения влаги вся масса грунта оказалась пронизана новообразованными микрокристаллами гипса, особенно многочисленными и крупными (до 1 мм) — в кавернах. Этот факт свидетельствует о существовании высоких концентраций сульфатной серы в составе поровых и пленочных жидкостей, пропитывавших грунты в зоне термических аномалий.

В составе изученного субстрата из «черных зон» доминируют гипс и органический матрикс, реже встречается самородная сера. Гипс представлен двумя главными морфологическими типами, относящимися к нескольким генерациям (рис. 9). К первому типу можно отнести относительно крупные кристаллы призматического габитуса, частично погруженные в органический матрикс. Для этих



**Рис. 7.** Строение участков локального прогрева сопочной брекчии на сопке Обручева (Булганакский грязевулканический очаг, Керчь. Фото 2008 г.): *а* — общий вид области прогрева грунтов после расчистки (шаг сетки — 20 см); *б* — увеличенный фрагмент предыдущего фото: зона, обогащенная  $C_{\text{орг}}$ , располагается на глубине не более 10 см и перекрывается маломощным горизонтом красноватой сопочной брекчии; *в* — зона тепловой аномалии, приуроченная к трещинам в сопочной брекчии; непосредственно у трещин локализованы проявления самородной серы и наблюдается пропитка грунта «битумоидами»; мощность трещин не превышает 1.5 см, длина до 30 см; *г* — стяжения элементарной серы в прогретых грунтах, обогащенных  $C_{\text{орг}}$ , (южный склон сопки Обручева); корочки серы, покрывают рыхлый, насыщенный органикой грунт

индивидов характерны плоские грани пояса  $[hk0]$  (призма + пинакоид). Хорошо развитые грани наклонной ромбической призмы редки и зачастую имеют кавернозную поверхность. Реальная симметрия этих кристаллов отражает анизотропию ростовой среды и существование направленного подтока вещества. Вместе с тем именно гипс этого морфологического типа формировался в ростовых условиях, близких к квазиравновесным (*steady-state crystallization*). Второй морфологический тип гипса — это игольчатые микроиндивиды, формирующие сферолиты и «сноповидные» агрегаты. Они обычно протыкают пленки органического вещества или приурочены к трещинам усыхания в органическом матриксе. Морфология этих агрегатов и их соотношение с органическим матриксом позволяет утверждать, что кристаллы этой генерации росли на испарительном барьере из пленочных растворов.

Сферолиты образуются как характерные продукты кристаллизации в резко неравновесных условиях, в данном случае — в среде с высокими пересыщениями

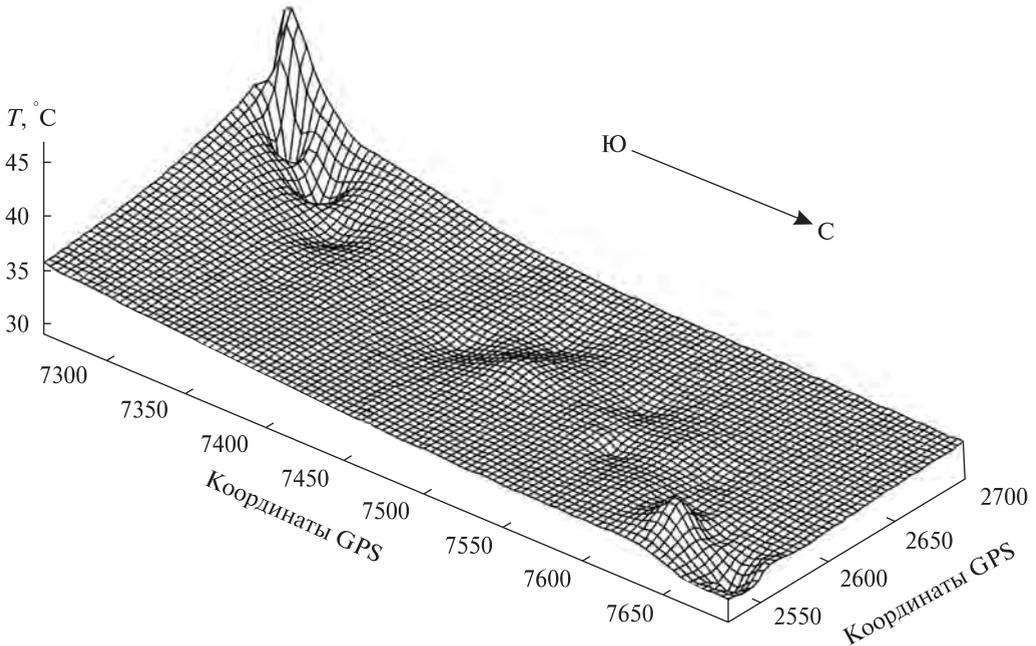


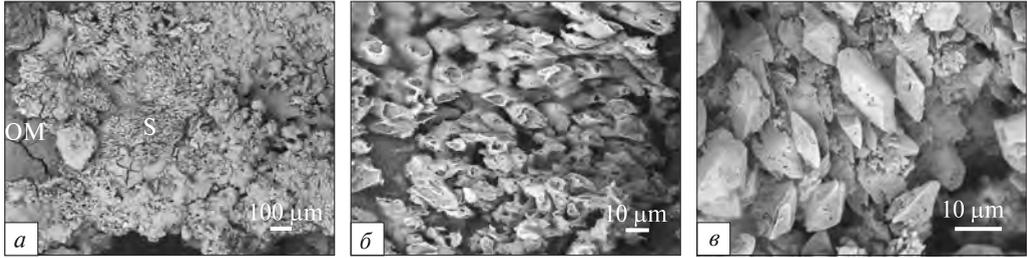
Рис. 8. Карта распределения температур грунта на обследованном участке сопки Обручева



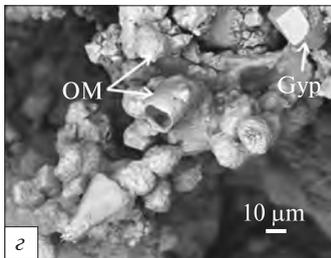
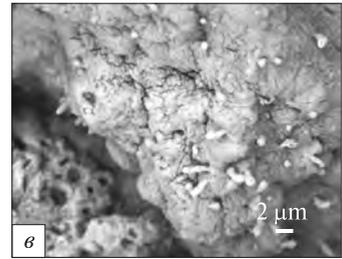
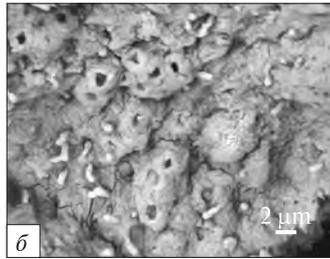
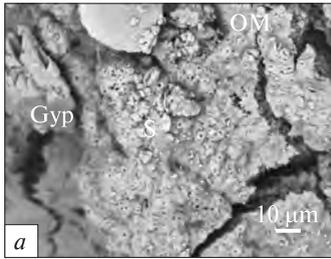
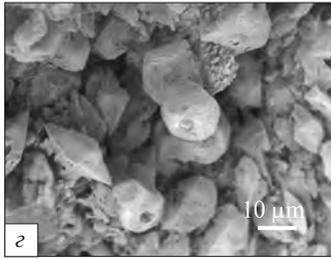
Рис. 9. Морфология индивидов гипса из грунтов, пропитанных «битумоидным» веществом (сопка Обручева): а — частично ограниченные крупные кристаллы гипса в органическом матрице бактериальных построек; торцы кристаллов пористые; б — крупные индивиды гипса с хорошо развитыми призматическими гранями; торцы кристаллов залечены; в — сферолиты игольчатых кристаллов гипса на подложке органического матрикса; г — удлиненные индивиды гипса, прорывающие корку органического материала. ОМ — органический материал; Гур — гипс

(см. рис. 9) (Григорьев, Жабин, 1975; Краснова, Петров, 1997). Наряду с описанными морфологическими разновидностями гипса в грунтах сопки Обручева также были обнаружены мелкие пластинчатые индивиды и мельчайшие полногранные кристаллы этого минерала, иногда эпитаксиально нарастающие на поверхность более крупных кристаллов ранней генерации.

Самородная сера обнаружена только в виде корочек на поверхности органического матрикса. Морфология минеральных индивидов позволяет отнести серу к ромбической модификации ( $\alpha$ -S) (рис. 10). Минерал обладает характерными



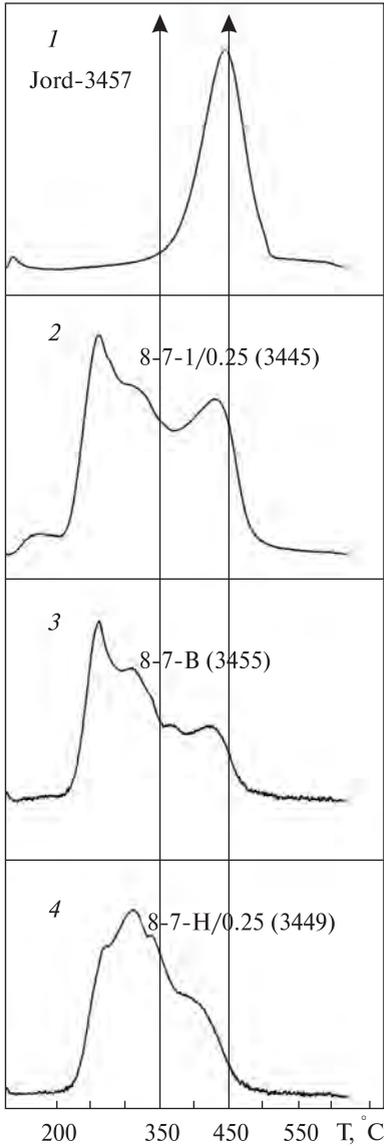
**Рис. 10.** Морфология индивидов серы из грунтов, пропитанных «битумоидным» веществом (сопка Обручева): *а* — корочка, сложенная ромбическими кристаллами серы на органическом субстрате; *б, в, г* — увеличенные фрагменты фото *а*; *б* — полые и кавернозные ромбические кристаллы серы; *в, г* — полые и кавернозные кристаллы серы, различного облика — уплощенные с острыми вершинами и ребрами (*в*) и изометричные с округлыми ребрами и вершинами (*Г*). OM — органический материал; S — самородная сера



**Рис. 11.** Морфология органического вещества из грунтов, пропитанных «битумоидным» веществом (сопка Обручева): *а* — корочка органического вещества, сложенного разнообразными колониями бактерий, в значительной мере замещенными сульфидами железа (в EDS спектрах колоний преобладает Fe и S на фоне подчиненного количества C); в органическом матриксе заключены крупные кристаллы гипса; *б, в* — увеличенный фрагмент предыдущего фото: разнообразные формы бактериальных колоний — округлые стяжения с полостью в центре и удлиненные сегментированные постройки; бактериальные постройки в основном замещены сульфидами (в частности округлые стяжения наиболее вероятно замещены грейгитом —  $Fe_3S_4$ ); среди них также располагаются фрамбоиды — округлые образование состоящие из множества мелких «шариков»; в EDS спектрах фрамбоидов преобладает углерод, в меньших количествах присутствуют Fe и K; *г* — бактериальные колонии в виде рыхлых комочков и плотных трубок (в EDS спектрах построек преобладает C и O); в органическом матриксе заключены оgranенные кристаллы гипса

морфологическими особенностями, указывающими на его рост в неравновесных условиях. Корочки сложены уплощенными или изометричными индивидами, нередко кавернозными и/или футлярными. Часть индивидов имеет скругленные вершины и ребра.

**Микроморфология органического матрикса.** Органический матрикс представляет собой плотные и/или перфорированные толстые пленки, а также комковатые ассоциаты. На микроуровне этот матрикс отличается морфологическим раз-

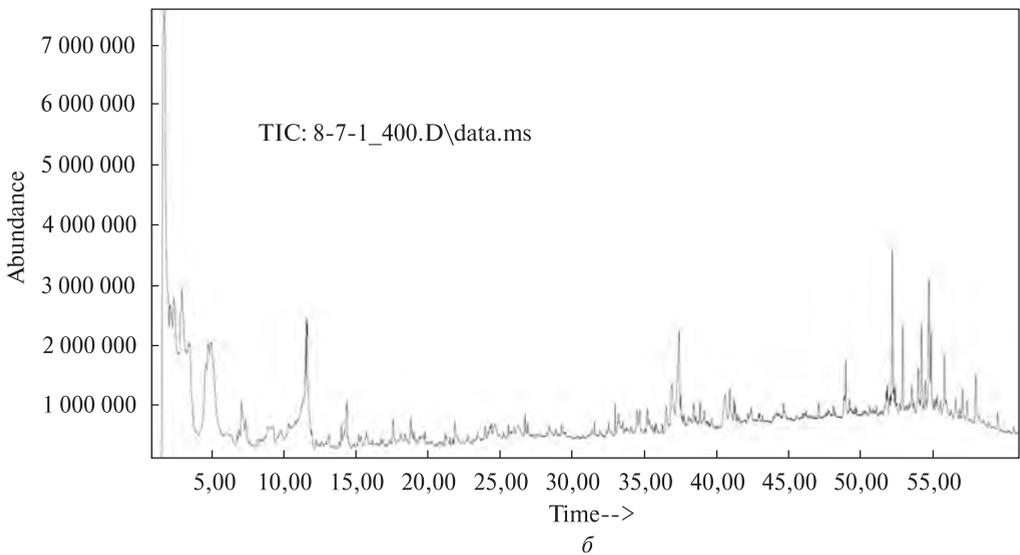
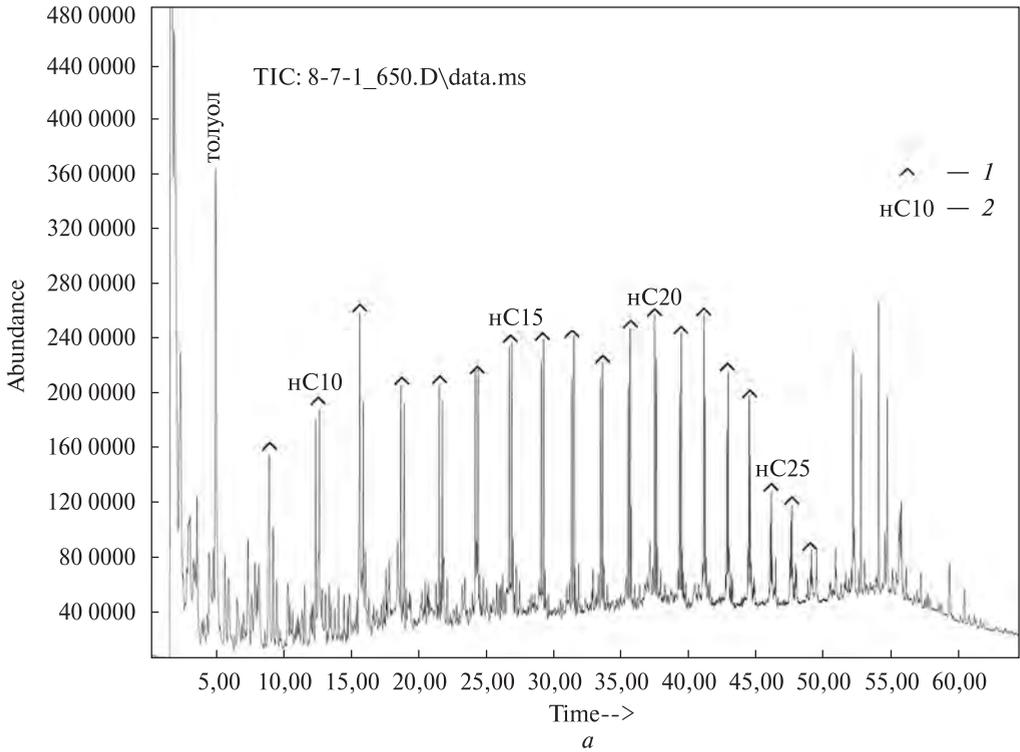


**Рис. 12.** Пирограммы проб органического вещества с сопки Обручева (2–4), в сравнении с пирограммой битуминозных мелов (1) верхнемелового возраста, маастрихт (Иордания)

нообразиям. Наиболее распространены рыхлые комковатые или «губчатые» стяжения, сложные ассоциаты, объединяющие сегментированные «палочки». Реже удается обнаружить ажурные агрегаты, среди которых располагаются округлые образования и отдельные трубчатые постройки. В единичных случаях были зафиксированы фрамбоиды (в составе которых преобладает углерод, а также в значительных количествах присутствуют Fe и K) (рис. 11). По мнению авторов, эти органические образования следует отнести к разряду бактериальных колоний. Типичные для влажной аэробной среды гифы грибов в изученных пробах отсутствуют. Это является косвенным свидетельством анаэробной обстановки в очагах температурных аномалий. Данный факт позволяет исключить окисление органики из числа главных факторов роста температуры грунтов. Полуколичественный анализ органического вещества показал, что в его составе преобладают легкие элементы — C и O, в отдельных случаях были зафиксированы N, K и Ca. Регулярно фиксируется присутствие Fe и S. Это дает основание утверждать, что органический материал частично замещается сульфидами, вероятнее всего грейгитом ( $Fe_3S_4$ ) и/или порошковатым  $FeS_2$  (мельниковитом).

**Характеристика биомассы из грунтов сопки Обручева.** Пирограмма биомассы (условно названной «битумоидом») из грунтов сопки Обручева

(рис. 12) представляет собой суперпозицию трех пиков: низкотемпературного (Тпик  $\approx 250$  °C), промежуточного, обусловленного разложением лабильного компонента (Тпик  $\approx 340$  °C) и высокотемпературного (Тпик  $\approx 400$ – $420$  °C). Пирограммы в целом подобны, но имеют несколько различную итоговую суперпозицию пиков. Заметное выделение углеводородов начинается с  $225$  °C и заканчивается при  $T < 450$  °C с преобладающим выходом УВ до температуры  $350$  °C. На рис. 12 для наглядности приведена пирограмма незрелого керогена (II-S типа) маастрихтских битуминозных мелов (Иордания), которую можно рассматривать в качестве эталона диагенетически слабопреобразованного осадка, обогащенного рассеянной органикой. Следует подчеркнуть, что «мертвая» органика из грунтов сопки Обручева практически не содержит продуктов окисления и вследствие этого отличается высокой степенью сохранности



**Рис. 13.** Данные ПИР-ХМС, полученные для образцов органического вещества из «черных грунтов» (сопка Обручева): *а* — масс-хроматограмма продуктов пиролиза обр. 8-7-1, прогретого при температуре 650 °С (длительность 15 сек); образец предварительно был прогрет при температуре 400 °С. 1 — дублиеты пиков алкен — алкан (ненасыщенный — насыщенный пики алканов нормального строения), 2 — число атомов углерода в молекуле *n*-алкана; *б* — масс-хроматограмма по общему ионному току (TIC — total ion current) продуктов термодесорбции при температуре 400 °С липидной составляющей органического вещества обр. 8-7-1

исходного ОВ. Это заключение целиком согласуется с результатами анализа минерального вещества.

**Данные ПИР-ХМС.** Хроматограммы по общему ионному току (ОИТ) образцов биомассы из грунтов сопки Обручева приведены на рис. 13. Наиболее интенсивный пик в пиролизате принадлежит толуолу, в меньших количествах присутствуют сложные алкены и алканы. Такой состав роднит анализируемые образцы с составом липидов из современных озерных осадков (сапропели), где преобладают кислоты, стеролы и спирты, меньший вклад вносят алканы, алкены, кетоны и гопанолы. Стеролы обычно рассматриваются как индикаторы эукариотических источников, они не синтезируются бактериями (за редким исключением) и в незрелых осадках обычно присутствуют в свободной форме (Volkman et al., 2008). Отличительной чертой продуктов пиролиза биомассы грунтов, прогретых при  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Рис. 13), полученных из материала, предварительно прогретого при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , является наличие гомологического ряда дублетов  $n$ -алканов/ $n$ -алкенов с длиной цепи от  $C_9$  до  $C_{30}$ , образовавшихся из макромолекулярного  $n$ -алкильного (алифатического) компонента. Этим компонентом могут являться устойчивые к разложению в диagenезе алифатические биополимеры (de Leeuw et al., 2006). Таким образом, можно сделать вывод, что ОВ изученной биомассы представляет собой неразложившиеся остатки макрофитов (?) (источник стеранов) и бактерий (источник гопанов).

**Природа термической аномалии.** Главным агентом биодеградации растворенного и газообразного сероводорода (а также сульфидной серы) являются тиобактерии. Некоторые из них способны к частичному окислению  $H_2S$  до элементарной серы. Наиболее широко распространены бесцветные тиобактерии следующих групп: *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, *Sulfolobus*, *Thiomana Thiobacterium*, *Macromonas*, *Thiospira*. В среде избытка сероводорода происходит его частичное окисление с образованием  $S^0$ . Хлопья самородной серы накапливаются либо в клетках (например, *p. Chromatiaceae*), либо вне клеток бактерий (например, зеленые серные бактерии, *P. Ectothiorhodospiraceae*) (Trüper, 1984; Omri et al., 2011; Pokorna, Zabranska, 2015). При низком содержании сероводорода в «питающей среде» осуществляется полное окисление до сульфат-иона по реакции:  $2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Q$ . Данная реакция сопровождается значительным тепловыделением. Принципиально важен тот факт, что микробные сообщества способны существовать за счет крайне ограниченных «пищевых ресурсов», например, газовых струй, содержащих  $H_2S$  в микроколичествах. Процесс биологической переработки сероводорода многократно интенсифицируется при наличии на пути газовой струи твердого сорбента, например, грунта (Omri et al., 2011; Pokorna, Zabranska, 2015).

Локальные термические аномалии сопки Обручева, сопровождающиеся появлением в грунтах скоплений биомассы макрофитов и бактерий, самородной серы и новообразованного гипса, вероятнее всего, обязаны своим происхождением активности сообществ тиобактерий. Поступление сероводорода в грунтовый слой происходило и происходит в настоящее время по системе микротрещин в чокракских известняках, слагающих южную часть сопки. Газообразный сероводород отделяется от минерализованных вод травертинового источника. Невысокие концентрации растворенного в водах источника  $H_2S$  (3,7 мг/л, по данным Куришко и др. (1968)) оказались достаточными для возникновения и поддержания жизнедеятельности популяций тиобактерий.

## Заключение

В 2008—2012 гг. было осуществлено комплексное исследование современной минералообразующей системы, обязанной своим существованием травертиновому источнику сопки Обручева. Полученные геологические, гидрохимические, минералогические и изотопно-геохимические данные позволяют предложить согласованную модель ее развития. Воды травертинового источника сопки Обручева возникли в процессе диагенеза глинистых осадков майкопской толщи и фактически не разбавлены инфильтрационной компонентой. Температура генерации этих растворов оценивается по Mg-Li термометру в 52 °С, что отвечает глубинам 2,5—3 км и соответствует уровню расположения майкопских отложений. Травертины сопки Обручева обладают комплексом уникальных изотопно-геохимических характеристик: (1) тяжелый изотопный состав углерода; (2) тяжелый изотопный состав кислорода; (3) обогащение тяжелыми РЗЭ (HREE). Они типичны для карбонатов, осажденных из вод, возникших в связи с процессом метаногенеза. Аномально тяжелый состав кислорода кальцита позволяет предполагать поступление в Булганакский грязевулканический очаг вод из более глубоких горизонтов. На испарительном барьере вдоль русла травертинового источника происходит кристаллизация водорастворимых Na солей (преимущественно боратов и карбонатов), аккумулирующих также Mg, I, Br, Rb, Sr, Ba. Отделение газов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S) при выходе источника на поверхность влечет за собой не только массовую кристаллизацию кальцита, но и стимулирует развитие колоний тиобактерий, продуцирующих самородную серу и сульфат-ион. Сопка Обручева представляет собой модельный объект, на примере которого удалось доказать генетическую связь трех синхронных минералообразующих процессов с локальной зоной разгрузки грязевулканических флюидов.

*Авторы благодарят за выполненные аналитические работы В.Ю. Лаврушину, Д.В. Семенову, О.А. Козьменко и Ю.П. Колмогорова. Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта НАН Украины и СО РАН №1(2013).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследования. — М.: Изд. АН СССР, 1948. — 191 с.
2. Алиев А.И. Грязевые вулканы — очаги периодической газогидродинамической разгрузки быстропогружающихся осадочных бассейнов и важные критерии прогноза газоносности больших глубин // Геология нефти и газа, 2006. — № 5. — С. 26—32.
3. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Каталог зафиксированных извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810—2007 гг.). — Баку: Nafta-Press, 2009. — 110 с.
4. Альбов С.В. Гидрогеология Крыма. — К.: Из. АН УССР, 1956. — 179 с.
5. Васильев В.Г. Газовые и газоконденсатные месторождения. — М.: Недра, 1975. — 529 с.
6. Володин Д.Ф. (ред.) Стратиграфические схемы фанерозоя и докембрия Украины. — К.: Геопрогноз, 1993.
7. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Индивидуы. — М.: Наука, 1975. — 340 с.
8. Деяк М.А. Сучасні водно-хемогенні утворення грязьових вулканів Керченського півострова: Автореф... дис. канд. геол. наук. — К., 2010.
9. Ковалевский С.А. Грязевые вулканы южного Прикаспия (Азербайджана и Туркмении). — Баку: Азгостоптехиздат, 1940. — 200 с.
10. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. — С.Пб.: Невский курьер, 1997. — 228 с.

11. Кудрик И.Д., Пашкина И.Г., Селиван А.Ю., Хребтова Т.В. Комплексная оценка качества питьевой воды Керченского полуострова в аспекте устойчивого развития региона: монография. — Львов: Растр-7, 2011. — 94 с.
12. Куришко В.А., Месяц И.А., Тердовидов А.С., Гидрогеология грязевого вулканизма Керченского полуострова // Геологический журнал. — 1968. — **28**, № 1. — С. 49—59.
13. Лимонов А. Ф. Грязевые вулканы // Соросовский образовательный журнал. — 2004. — **8**, № 1. — С. 63—69.
14. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, геохимическим и геологическим данным) // Литология и полезные ископаемые. — 1996. — № 6. — С. 625—647.
15. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды большого Кавказа и его обрамления. — М.: ГЕОС, 2012. — 348 с.
16. Макунина А.А. Физическая география СССР. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 294 с.
17. Меленевский В.Н., Контарович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С. Биомаркеры в продуктах пироллиза асфальтенов древних нефтей Восточной Сибири — индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // Нефтехимия. — 2009. — № 4. — С. 1—8.
18. Рахманов Р.Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании нефтегазоносности недр. — М.: Недра, 1987. — 174 с.
19. Ткачук В.Г. (ред.) Гидрогеология СССР. Т. VIII, Крым. — М.: Недра, 1970. — 364 с.
20. Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). — М.: Наука, 1983. — 151 с.
21. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис // Литология и полезные ископаемые. — 2002. — №3. — С. 227—241.
22. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гратенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. — К.: Наук. думка, 1986. — 148 с.
23. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. — Краснодар: ГлавМедиа, 2005. — 176 с.
24. Якубов А.А., Али-Заде А.А., Зейналов М.М. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. — Баку, 1971. — 256 с.
25. Azmy K., Brand U., Sylvester P., Gleeson S., Logan A., Bitner M. Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): Evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis // Chemical Geology. — 2011. — **280**. — P. 180—190.
26. Campbell K. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. — 2006. — **232**. — P. 362—407.
27. Choi H., Yun S., Koh Y., Mayer B., Park S., Hutcheon I. Geochemical behavior of rare earth elements during the evolution of CO<sub>2</sub>-rich groundwater: A study from the Kangwon district, South Korea // Chemical Geology. — 2009. — **262**. — P. 318—327.
28. Dilsiz C., Marques J., Carreira P. The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey) // Environmental Geology. — 2004. — **45**. — P. 808—817.
29. Dimitrov L.I. Mud volcanoes — the most important pathway for degassing deeply buried sediments // Earth-Science Reviews. — 2002. — **59**. — P. 49—76.
30. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations // Organic Geochemistry. — 2003. — **34**. — P. 327—343.
31. Drysdale R., Taylor M., Ihlenfeld C. Factors controlling the chemical evolution of travertine-depositing rivers of the Barkly karst, northern Australia // Hydrological Processes. — 2002. — **16**, is.15. — P. 2941—2962.
32. Energlin Y., Brealey L. Analytical geochemistry. — Amsterdam: Elsevier, 1971. — 417 p.
33. Etiope G., Klusman R.W. Geologic emissions of methane to the atmosphere // Chemosphere. — 2002. — **49**, is. 8. — P. 777—789.
34. Feng D., Chen D., Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonate as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps // Terra Nova. — 2009. — **21**. — P. 49—56.

35. Fouke B., Farmer J., Des Marais D., Pratt L., Sturchio N., Burns P., Discipulo M. Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.) // *Journal of Sedimentary Research*. — 2000. — **70**, № 3. — P. 565—585.
36. Friedman I. Some investigations on the deposition of travertine from Hot Springs. The isotopic chemistry of a travertine-depositing spring-I // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. — 1970. — **34**. — P. 1303—1315.
37. Higgins G.E., Saunders J.B. Mud volcanoes — their nature and origin // *Verhandlungen Naturforschenden Gessellschaft in Basel*. — 1974. — **84**. — P. 101—152.
38. Ishigami T., Suzuki R. Factors affecting the crystalline form of calcareous sinters // *Geochemistry*. — Tokyo, 1977. — **11**. — P. 9—13.
39. Jeffery P. *Chemical methods of rock analysis*. — Oxford: Pergamon Press, 1970. — 509 p.
40. Kanellopoulos C. Distribution, lithotypes and mineralogical study of newly formed thermogenic travertines in Northern Euboea and Eastern Central Greece // *Central European Journal of Geosciences*. — 2012. — **4**. — P. 545—560.
41. Kharaka Y., Marner R. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: Naeser N. (ed) *Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories*. — New York: Springer, 1989. — P. 99—117.
42. Kopf A.J. Significance of mud volcanism // *Reviews of Geophysics*. — 2002. — **40**, № 2. — P. 1005—1012.
43. Kopf A., Deyhle A., Lavrushin V., Polyak B., Gieskes J., Buachidze G., Vallman K., Eisenhauer A. Isotopic evidence (He, B, C) for deep fluid and mud mobilization from mud volcanoes in the Caucasus continental collision zone // *International Journal of Earth Sciences*. — 2003. — **92**. — P. 407—425.
44. Leeuw J.W., Versteegh G.J.M., van Bergen P.P. Biomacromolecules of plants and algae and their fossil analogues // *Plant Ecology*, 2006. — **189**. — P. 209—233.
45. Nikolaeva I., Palesskii S., Koz'menko O., Anoshin G. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) // *Geochemistry International*. — 2008. — **46**. — P. 1016—1022.
46. Maercklin N., Haberland C., Ryberg T., Weber M., Bartov Y. *Imaging the Dead Sea Transform* with scattered seismic waves // *Geophysical Journal International*. — 2004. — **158**. — P. 179—186.
47. Omri I., Bouallagui H., Aouidi F., Godon J.-J., Hamdi M. H<sub>2</sub>S gas biological removal efficiency and bacterial community diversity in biofilter treating wastewater odor // *Bioresource Technology*. — 2011. — **102**. — P. 10202—10209.
48. Pentecost A. Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy // *Journal of Hydrology*. — 1995. — **164**. — P. 263—278.
49. Phedorin M., Bobrov V., Chebykin E., Goldberg E., Melgunov M., Filippova S., Zolotarev K. Comparison of synchrotron radiation X ray fluorescence with conventional techniques for the analysis of sedimentary samples // *Geostandards Newsletters*. — 2000. — **24**. — P. 205—216.
50. Pokorna D., Zabranska J. Sulfur-oxidizing Bacteria in Environmental Technology // *Biotechnology Advances*. — 2015. — doi: 10.1016/j.biotechadv.2015.02.007.
51. Ralph J., Hatfield R.D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. — 1991. — **39**. — P. 1426—1437.
52. Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation // *European Journal of Soil Science*. — 2006. — **57**. — P. 344—355.
53. Stankiewicz B.A., Briggs D.E.G., Evershed R.P. Chemical composition of Paleozoic and Mesozoic fossil invertebrate cuticles as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // *Energy and Fuels*. — 1997. — **11**. — P. 515—521.
54. Sturchio N. Radium isotopes, alkaline earth diagenesis, and age determination of travertine of Mammoth Hot Springs, Wyoming, U.S.A. // *Applied Geochemistry*. — 1990. — **5**. — P. 631—640.
55. Taylor S.M., McLennan S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. — Oxford: Blackwell Sci., 1985. — 312 p.
56. Trüper H.G. Microorganisms and the Sulfur Cycle Studies in Inorganic // *Chemistry*. — 1984. — **5**. — P. 351—365.

57. Volkman J.K., Revill A.T., Holdsworth D.G., Fredericks D.D. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes // *Organic Geochemistry*. — 2008. — 39. — P. 689—710.
58. Webb G., Nothdurft L., Kamber B., Klopogge J., Zhaos J. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite // *Sedimentology*. — 2009. — 56. — P. 1433—1463.

Статья поступила 13.03.2015.

*С.Н. Кох, С.О. Новікова, Э.В. Сокол, В.Н. Меленевський, Н.О. Маслаков*

**СУЧАСНА МІНЕРАЛОУТВОРЮВАЛЬНА СИСТЕМА СОПКИ ОБРУЧЕВА  
(БУЛГАНАЦЬКИЙ ГРЯЗЬОВУЛКАНІЧНИЙ ОСЕРЕДОК, КЕРЧЕНСЬКИЙ ПІВОСТРІВ)**

У статті викладено результати комплексного дослідження сучасної мінералоутворювальної системи травертинового джерела сопки Обручева. Води цього джерела виникли у зв'язку з процесом діягенезу глинистих осадів майкопської товщі. Температура їх генерації оцінюється в 52 °С (по Mg-Li термометру). Травертини характеризуються важким ізотопним складом вуглецю та кисню, а також збагачені важкими РЗЕ, що типово для карбонатів, осаджених з вод, що виникли у зв'язку із процесом метаногенезу. На випарному бар'єрі уздовж русла джерела кристалізуються водорозчинні Na солі (переважно боратів і карбонатів), що акумулюють також Mg, I, Br, Rb, Sr, Ba. Виділення газів (CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S) при виході джерела на поверхню стимулює розвиток колоній тіобактерій, продукуючих самородну сірку і сульфат-іон.

**Ключові слова:** травертини, грязьовий вулканізм, метаногенезис, тіобактерії, Керченський п-ів.

*S.N. Kokh, S.A. Novikova, E.V. Sokol, V.N. Melenevskiy, N.A. Maslakov*

**THE PRESENT-DAY MINERAL — FORMING SYSTEM OF THE OBRUCHEV  
KNOLL (THE BULGANAK MUD VOLCANO CENTRE, THE KERCH PENINSULA)**

A comprehensive study of the modern mineral-forming system of the travertine spring of Obruchev mound is presented. The spring water was derived from clayey Maikop strata during sediments maturation. Its generation temperature was estimated as 52 °C using by Mg-Li-thermometer. Travertines are characterized by heavy carbon and oxygen isotopic composition and are enriched in heavy REE. Both signatures are typical for carbonates precipitated from waters derived during methanogenesis. On the evaporation barrier along the watercourse Na salt (mainly borates and carbonates) enriched in Mg, I, Br, Rb, Sr, and Ba precipitate. Gas (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) release near surface stimulates the development of thiobacteria colonies, which generate native sulfur and sulfate-ion.

**Keywords:** travertine, mud volcanism, methanogenesis, sulfur bacteria, Kerch Peninsula.