

ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОПРИРОДНЫЕ  
ПРОЦЕССЫ

УДК 551.21+550.41

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗОТОПНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗОВ,  
ВЫБРАСЫВАЕМЫХ ГРЯЗЕВЫМИ ВУЛКАНАМИ  
ИЗ РАЗНЫХ РЕГИОНОВ МИРА

© 2020 г. В. В. Ершов<sup>1,\*</sup>, Д. Д. Бондаренко<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки, 1Б, Южно-Сахалинск, 693022 Россия

\*E-mail: valery\_ershov@mail.ru

\*\*E-mail: bondarenko\_dasha@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Выполнено обобщение и анализ данных об изотопном и химическом составе газов наземных грязевых вулканов мира (около 700 проб из более 270 вулканов). Показано, что для большинства грязевых вулканов в составе выделяемых газов преобладает метан – его медианная концентрация около 92.5 об. %. Однако встречаются также грязевые вулканы, выбрасывающие, в основном, углекислый газ или азот. Как правило, азот присутствует в качестве примеси – его медианная концентрация около 2 об. %. Угловой коэффициент линейной зависимости между концентрациями азота и кислорода равен 3.5, что близко к отношению азот/кислород в атмосферном воздухе (3.7). Поэтому мы полагаем, что азот в этих газовых пробах преимущественно является атмосферным. Из соотношения объемных концентраций  $CO_2/CH_4$  в грязевулканических газах следует, что поток диоксида углерода из грязевых вулканов можно оценить в 1.1–10.5 млн т в год. Всего в грязевулканических резервуарах содержится по нашим оценкам около 10 млрд т углерода (в форме  $CO_2$  и  $CH_4$ ). Исходя из изотопного состава углерода, метан в большинстве случаев (около 92% проб) – термогенный. Изотопные данные позволяют предположить также, что углекислый газ в некоторых грязевых вулканах (около 10% проб) может иметь мантийное происхождение. Более трети всех проб содержат углекислый газ, образующийся в результате анаэробной биодегradации нефти. Установлено, что газогеохимические показатели в разных регионах мира имеют определенные отличия, что можно связать с разными геодинамическими обстановками. В регионах, приуроченных к зонам субдукции и проявлениям современной активности магматических вулканов, метан в грязевулканических газах, как правило, имеет более тяжелый изотопный состав (значения  $\delta^{13}C-CH_4$  от  $-35$  до  $-25\text{‰}$  PDB). Здесь же грязевые вулканы часто выделяют углекислый газ, предположительно имеющий мантийный или метаморфический генезис. Этому сопутствует высокая концентрация диоксида углерода в составе грязевулканических газов. Показано, что по изотопному составу углерода метан из грязевых вулканов во многом идентичен антропогенному метану, поступающему в атмосферу при добыче ископаемого топлива. Это способствует большой неопределенности в оценках антропогенных выбросов при анализе глобального бюджета метана.

**Ключевые слова:** *грязевые вулканы, метан, углекислый газ, газогеохимия, стабильные изотопы углерода, генезис грязевулканических газов, географическое распределение*

DOI: 10.31857/S0869780920030029

## ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы представляют собой один из наиболее интересных видов фокусированной разгрузки подземных флюидов по разломным зонам в земной коре. Грязевой вулканизм – явление планетарного масштаба. Общее количество грязевых вулканов на Земле составляет, по разным оценкам, от одной до нескольких тысяч. Они встречаются во многих странах мира – как на суше, так и в морских бассейнах. Наиболее широко они представлены в зонах альпийской складчатости – в пределах Альпийско-Гималайского и Тихоокеанского подвижных поясов.

Грязевые вулканы в большом количестве выбрасывают на поверхность перетертые осадочные породы, подземные воды и газы. Образно говоря, они являются природными разведочными скважинами, дающими ценную информацию о земных недрах. Большинство грязевых вулканов распложено в нефтегазоносных районах, что позволяет предполагать схожесть механизмов образования грязевулканических очагов и месторож-

дений нефти и газа. В связи с этим грязевые вулканы используют при поисково-разведочных работах на нефть и газ, в том числе, для оценки нефтегазоносности больших глубин, которые сегодня недоступны бурению.

Грязевые вулканы считаются индикаторами региональных геодинамических процессов. В частности, вещественный состав и интенсивность грязевулканических выбросов может реагировать на сильные землетрясения. И для корректного выделения гезогеохимических аномалий, обусловленных сейсмической активизацией, необходимо понимать общие закономерности дегазации грязевых вулканов.

Основная движущая сила грязевого вулканизма — подземные газы, скопление которых приводит к избыточному давлению, необходимому для прорыва грязевулканического вещества на земную поверхность. Поэтому знание газогеохимических характеристик может помочь раскрыть вопросы генезиса и механизма грязевулканической деятельности.

Грязевой вулканизм — это также опасное геологическое явление, что требует решения проблем анализа соответствующих рисков при хозяйственном освоении территорий. Катастрофические извержения грязевых вулканов могут оказывать существенное воздействие на людей, инженерные сооружения и природную среду. Для корректных оценок различных параметров грязевулканической деятельности, имеющих важное прикладное значение, необходимо знать газогеохимические характеристики. В частности, вязкость газовой смеси, движущейся по каналу вулкана в процессе подготовки извержения и его реализации, зависит от химического состава. Информация о глубинах залегания грязевулканических очагов может влиять на модельные оценки периодичности извержений. Величина деформаций земной поверхности, обусловленных процессами накопления и сброса давления в грязевулканическом очаге, тоже зависит от глубины залегания очага.

Выбросы углеродсодержащих газов из грязевых вулканов являются частью круговорота углерода в природе — глобального биогеохимического цикла, посредством которого происходит обмен углерода между биосферой, педосферой, литосферой, гидросферой и атмосферой Земли. Углерод относится к категории биогенных элементов и необходим для поддержания любой формы жизни, любые изменения в круговороте этого элемента могут повлиять на количество и разнообразие живых организмов. В связи с этим локализация резервуаров углерода, количество углерода в разных резервуарах, скорость переноса между ними, а также факторы, управляющие пе-

рераспределением углерода, являются предметом исследований разных наук.

Грязевулканические газы содержат метан и диоксид углерода — главные парниковые газы после водяного пара. Геологическая эмиссия метана в атмосферу оценивается в 30–70 млн т в год [27]. Значительная часть эмиссии метана приходится на выбросы грязевых вулканов, расположенных на суше и морском мелководье — 6–9 млн т в год, по данным работы [29]. По оценкам работы [30], поток метана из грязевых вулканов может быть еще больше — от 10 до 20 млн т в год. Другими словами, деятельность грязевых вулканов оказывает существенный вклад в общий бюджет парниковых газов в атмосфере. В пределах регионов с интенсивной грязевулканической деятельностью этот вклад уже может быть сопоставим с вкладом от антропогенных источников — транспорта, промышленности или сельского хозяйства.

Содержание  $\text{CH}_4$  выросло в 2.5 раза в индустриальную эпоху. При этом конкретный вклад природных и антропогенных источников  $\text{CH}_4$  в этот рост до конца неясен и остается актуальной научной проблемой [39]. Метан в атмосфере имеет определенный изотопный состав, за вариациями которого проводятся регулярные наблюдения. В частности, в 2016 г. среднее значение углеродного изотопного соотношения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  составляло  $-47.3\text{‰ PDB}$ . Для определения количества метана, поступающего в атмосферу от каждого из источников, используются два подхода. В первом — восходящей оценке (bottom-up approach) — проводят прямые измерения выбросов из отдельных объектов, и затем экстраполируют результаты этих измерений на все объекты данного типа. Во втором — нисходящей оценке (top-down approach) — раскладывают выбросы по отдельным источникам таким образом, чтобы их сумма находилась в соответствии с измеренными интегральными характеристиками (концентрация, изотопный состав) метана. Каждый из этих подходов имеет свои сильные и слабые стороны. Мы же отметим здесь, что текущие глобальные оценки выбросов  $\text{CH}_4$ , основанные на инверсных моделях (нисходящая оценка), включают в себя данные об изотопном составе метана из всех источников его поступления в атмосферу. Эти модели чувствительны к выбору значений углеродного изотопного соотношения для каждого из источников выбросов. Например, корректировка значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  для ископаемого топлива в сторону понижения на 5‰ увеличивает смоделированные оценки эмиссии метана в атмосферу, которая происходит при добыче ископаемого топлива, приблизительно со 100 до 150 млн т в год [39]. Для уменьшения подобного рода неопределенностей в работе [39] составлена обширная база данных изотопных характеристик ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^2\text{H}$ ) метана из

разных источников: добыча ископаемого топлива, современные микробные процессы (водно-болотные угодья, рисовые поля, жвачные животные, термиты, мусорные свалки и/или отходы), сжигание биомассы. При этом в данной базе отсутствуют данные о метане, просачивающемся в атмосферу естественным путем, – в результате так называемой геологической эмиссии.

Таким образом, дегазация грязевых вулканов затрагивает целый комплекс актуальных фундаментальных и прикладных научных вопросов. Цель настоящей работы – обобщение и анализ литературных данных об изотопном и химическом составе газов, выбрасываемых наземными грязевыми вулканами мира, для понимания глобальных (общемировых) газогеохимических закономерностей, присущих этим природным объектам.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор и анализ проб газа, выделяющихся из подводных грязевых вулканов, представляют собой трудоемкие и дорогостоящие работы, что ограничивает объем таких данных. При этом, в основном, изучаются газы, которые находятся в порах донных осадков или растворены в морской воде. В связи с этим нельзя исключать некоторые искажения изотопных и химических показателей этих газов по отношению к исходным грязевулканическим газам. Поэтому в настоящей работе мы используем газогеохимические данные только по наземным грязевым вулканам.

Первое обобщение и анализ газогеохимических данных для наземных грязевых вулканов мира выполнено в работах [25, 26], где были собраны сведения об около 230 газовых пробах из более 140 наземных вулканов. За прошедшее десятилетие появилось много публикаций, содержащих данные об изотопном и химическом составе грязевулканических газов, что стало поводом для создания обновленной базы данных. Наша база данных включает в себя сведения по грязевым вулканам США [36], Тринидада [23], Италии [19, 21, 28, 33], Румынии [16], Керченского п-ова [1, 10–12], Таманского п-ова [1, 2, 8, 10–12, 34], Азербайджана [1, 2, 4–6, 10, 12, 32, 35], Грузии [1, 9, 10, 12, 34], Туркменистана [1, 2, 6, 10, 12], о-ва Сахалин [1, 7, 10, 12, 14, 15], Индии [37], Китая [22, 41, 43], Японии [30], Тайваня [20, 40, 42] и Папуа-Новой Гвинеи [17]. В общей сложности были собраны газогеохимические данные для около 700 проб, отобранных из более 270 наземных грязевых вулканов. Отметим, что существуют проявления флюидной активности, которые морфологически схожи с грязевулканическими проявлениями. К таковым, например, относятся грязевые котлы на магматических вулканах Йеллоустон, Узон, Этна и др. При обобщении лите-

ратурных данных мы учитывали только те работы, в которых их авторы называли интересующие нас флюидные системы грязевыми вулканами.

База данных была реализована посредством пакета Microsoft Excel. Затем проводилась отборка собранных данных: удаление повторов (разные авторы могут использовать одни и те же данные в разных публикациях) и удаление проб, для которых сумма концентраций грязевулканических газов заметно отличается от 100 об. % ( $\pm 10$  об. % для учета аналитических ошибок и ошибок округления). Проводилась также статистическая обработка этих данных: расчет эмпирической плотности распределения для газогеохимических показателей ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ,  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ), оценка средних значений (по медиане) этих показателей для каждого региона, анализ корреляционных связей между показателями. Отметим, что разные авторы определяют разный набор показателей для грязевулканических газов. Поэтому выборки данных для каждого газогеохимического показателя имеют разный объем. Например, выборка для углеродного изотопного соотношения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  составляет 360 значений, тогда как выборка для концентрации  $\text{CH}_4$  составляет более 650 значений. Неравномерный объем имеющихся данных и для разных грязевулканических провинций – разница может быть на порядок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ общемировых данных показывает, что основной компонент грязевулканических газов – метан (рис. 1). Почти 79% всех проб характеризуются содержанием  $\text{CH}_4$  в интервале от 80 до 100 об. %. Медианное значение содержания  $\text{CH}_4$  для всей выборки проб составляет около 92.5 об. %. В меньших концентрациях в грязевулканических газах присутствует диоксид углерода. В большинстве случаев содержание  $\text{CO}_2$  составляет не более 10 об. %, медианное значение – около 3.5 об. %. Однако для 6% проб содержание  $\text{CO}_2$  составляет не менее 90 об. %. Другими словами, существует довольно редкий тип углекислотных грязевых вулканов. Изменения концентрации  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в грязевулканических газах происходят противоположно друг другу – уменьшение одного компонента сопровождается увеличением другого. Коэффициент линейной корреляции Пирсона между  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  равен  $-0.93$ .

Степень тесноты этой корреляционной связи могла бы быть еще выше, но она уменьшается из-за наличия в небольших количествах азота. Только для 13% всех проб концентрация  $\text{N}_2$  превышает 10 об. %, медианное значение составляет

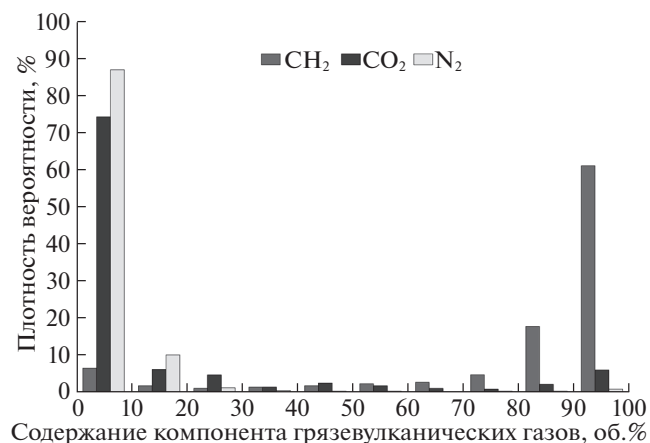


Рис. 1. Распределение частоты встречаемости значений концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в газах грязевых вулканов мира.

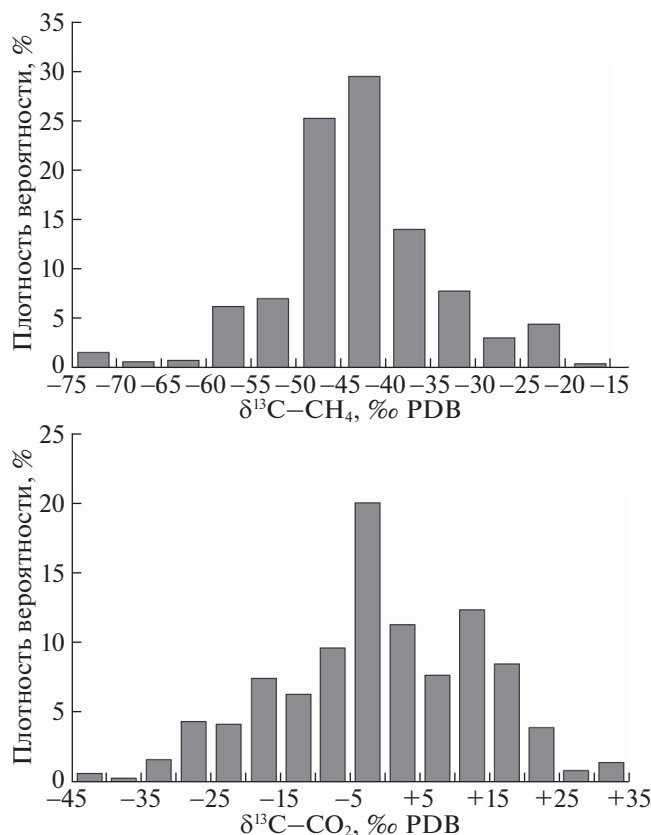
около 2 об. %. При этом содержание N<sub>2</sub> коррелирует с содержанием O<sub>2</sub>; коэффициент линейной корреляции Пирсона равен 0.64. Угловым коэффициентом линейной зависимости равен 3.5, что близко к отношению N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в атмосферном воздухе (3.7). Поэтому есть основания полагать, что азот в этих пробах грязевулканических газов в основном атмосферный, это, вероятно, обусловлено загрязнением газовых проб атмосферным воздухом при их отборе на вулканах. То есть реальные концентрации азота в грязевулканических газах были ниже. Совместное определение содержания N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> выполнено для относительно небольшой части проб (около 150), тогда как содержание N<sub>2</sub> определено более чем в 500 пробах. Поэтому могут быть и другие возможные объяснения происхождения азота в грязевулканических газах. Более достоверные суждения по этому вопросу можно было бы сделать на основе данных об изотопном составе азота ( $\delta^{15}\text{N}$ ), но таких сведений для грязевых вулканов практически нет, т.е. необходимая статистика не набирается.

Таким образом, вопрос об источниках азота в грязевулканических газах и доли каждого из них в газовых пробах нельзя считать решенным. В то же время указанная выше корреляция между N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> показывает, что пробоотбор на грязевых вулканах часто сопровождается загрязнением атмосферным воздухом. Отметим, что в природе имеется уникальный случай азотного грязевого вулкана. Это вулкан Номгод в Румынии, где содержание N<sub>2</sub> составляет 90–93 об. % [16]. Предполагается, что азот здесь поступает в вулкан частично из мантийного источника, а частично при метаморфизме глин, содержащих в большом количестве аммоний [24].

Интересно отметить, что большинство грязевых вулканов имеет четкую газогеохимическую специализацию, т.е. характерно доминирование какой-то одной из газовых компонент – CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>. Редко встречаются вулканы, где эти газовые компоненты присутствовали бы примерно в равных пропорциях. Это позволяет предположить, что газогенерирующие горизонты, из которых питаются грязевые вулканы, в основном находятся в узком диапазоне глубин, а газывыводящие каналы достаточно изолированы. В противном случае в грязевых вулканах наблюдалась бы смесь газов разного состава и генезиса, образующихся по всей глубине осадочного разреза.

Исходя из химического состава грязевулканических газов, можно оценить ежегодные выбросы из грязевых вулканов такого парникового газа, как CO<sub>2</sub>. Ранее такие оценки не проводились. Из составленной нами базы данных следует, что отношение CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> для средних объемных концентраций составляет около 0.19, для медианных объемных концентраций – около 0.04. При этом масса молекулы CO<sub>2</sub> примерно в 2.75 раз больше массы молекулы CH<sub>4</sub>. Следовательно, если выбросы грязевулканического метана составляют от 10 до 20 млн т в год [30], то ежегодные выбросы диоксида углерода из грязевых вулканов можно оценить в 1.1–10.5 млн т. Это намного меньше, чем выбросы CO<sub>2</sub> из магматических вулканов: согласно работе [18] субаэральная вулканическая эмиссия CO<sub>2</sub> составляет 540 млн т в год.

Данные о содержании стабильных изотопов углерода в метане и углекислом газе позволяют сделать суждения о генезисе этих газов [3]. Исходя из значений  $\delta^{13}\text{C}$ –CH<sub>4</sub>, можно предположить несколько вариантов генезиса метана, выделяемого грязевыми вулканами мира (рис. 2): микро-

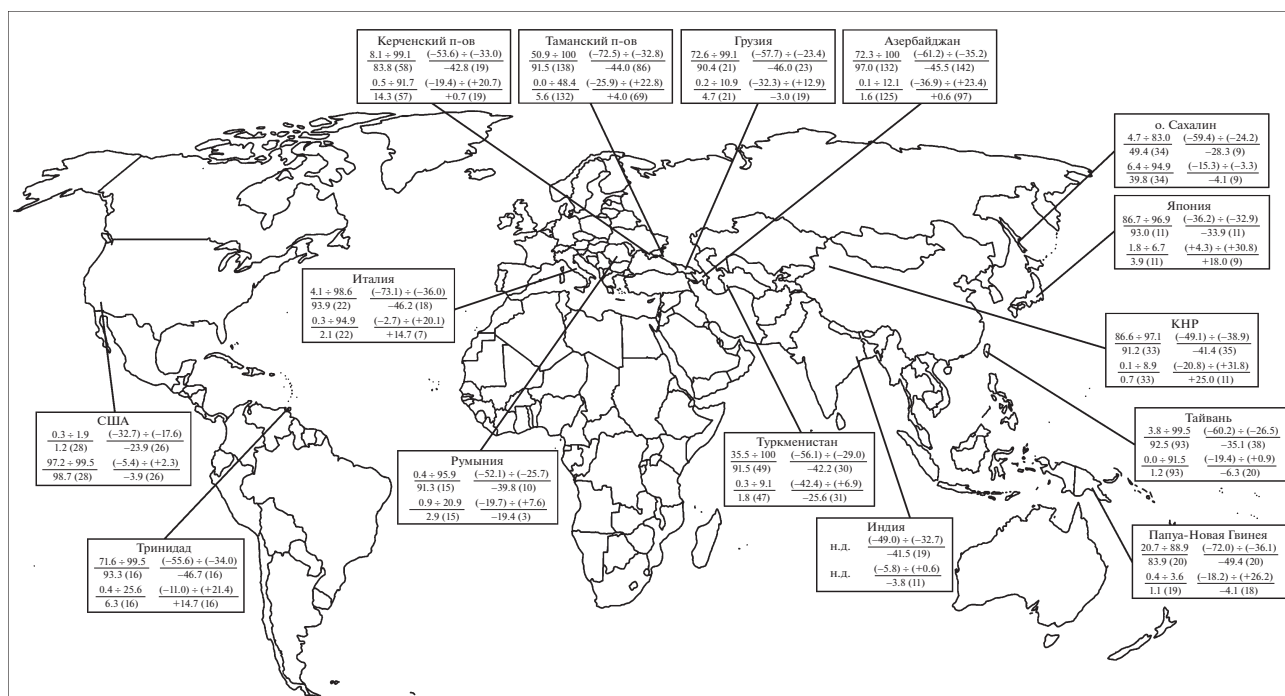


**Рис. 2.** Распределение частоты встречаемости значений углеродного изотопного соотношения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  в газах грязевых вулканов мира.

биальный (от  $-75$  до  $-60$ ‰ PDB); термогенный (от  $-60$  до  $-25$ ‰ PDB); абиогенный (от  $-25$  до  $-15$ ‰ PDB). Отметим, что четких границ здесь не существует, т.е. диапазоны значений изотопных показателей для газов разного генезиса пересекаются. Поэтому указанные границы следует рассматривать как примерные, они могут изменяться на несколько промилле у разных авторов. Микробиальный метан (около 3% всех проб) образуется в результате деятельности микроорганизмов в приповерхностных осадках. Термогенный метан (около 92% всех проб) образуется из органического вещества осадочных пород при их погружении на глубину 3–8 км в зону высоких температур и давлений. Абиогенный метан (около 5% всех проб) формируется посредством высокотемпературных реакций в веществе мантии или благодаря реакциям газ–вода–порода, не связанным с органическим веществом.

Значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  (см. рис. 2) указывают на следующие варианты происхождения углекислого газа: микробиальный ( $-25$ ‰ PDB и меньше); декарбоксилирование керогена (от  $-25$  до  $-10$ ‰ PDB); мантийный (от  $-10$  до  $-5$ ‰ PDB); метаморфический, образующийся при термическом

разложении карбонатов (от  $-5$  до  $+5$ ‰ PDB); биodeградация нефти ( $+5$ ‰ PDB и больше). Указанные диапазоны для изотопного состава углекислого газа разного генезиса имеют несколько условный характер. В частности, диапазоны для мантийного и метаморфического углекислого газа пересекаются. Микробиальный углекислый газ (около 7% всех проб) образуется в результате реакций брожения и биохимического окисления в присутствии бактерий на начальном этапе захоронения органического вещества. Процесс декарбоксилирования керогена (около 18% всех проб) представляет собой термическую деструкцию органических остатков на глубинах 2–4 км. Мантийный углекислый газ является продуктом дегазации мантии (около 10% всех проб), поступающим в литосферу с летучими компонентами магматического расплава. Углекислый газ может быть продуктом метаморфизма карбонатных пород при температурах свыше  $150^\circ\text{C}$  (около 31% всех проб). Биodeградация нефти (около 34% всех проб) осуществляется анаэробными микроорганизмами. Этот процесс происходит на небольших глубинах (1–2 км), поскольку максимум микробной активности происходит при пластовой тем-



**Рис. 3.** Пространственное распределение изотопного и химического состава газов грязевых вулканов мира. Для каждого региона в верхней строке приведены данные о содержании  $\text{CH}_4$  (в об. %) и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  (в ‰ PDB), в нижней строке — о содержании  $\text{CO}_2$  (в об. %) и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  (в ‰ PDB). В числителе дроби указаны диапазоны колебаний значений, в знаменателе — оценка среднего значения (по медиане). Цифрами в скобках указано количество образцов, н.д. — нет данных.

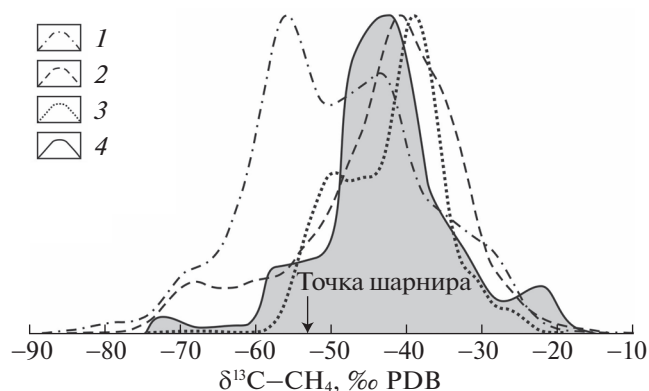
пературе 35–45°C, а при температуре выше 80°C большинство микробов уничтожается.

Конечно, возможны случаи, когда в грязевом вулкане происходит смешение газов разного генезиса. Это затрудняет выводы о генезисе газов, особенно если они характеризуются “промежуточными” значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Например, метан, который по углеродному изотопному соотношению  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  имеет термогенное происхождение, может быть смесью микробиального и абиогенного метана. Возможно также фракционирование изотопов при миграции подземных газов, изотопном обмене при высоких температурах и др. Поэтому к нашей интерпретации на основе изотопных данных следует относиться с определенной осторожностью. Однако в целом, на наш взгляд, она хорошо отражает примерную картину генезиса грязевулканических газов. Видно, что газы грязевых вулканов образуются на достаточно больших глубинах и могут иметь примеси абиогенных (мантийных) флюидов.

Анализ географического распределения газогеохимических показателей показывает, что имеются определенные различия в составе грязевулканических газов из разных регионов (рис. 3). На-

пример, метан из грязевых вулканов о. Сахалин, Японии, Тайваня и США (Калифорния) является изотопно тяжелым по отношению к другим грязевулканическим провинциям. На основе значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  можно говорить о том, что в грязевых вулканах о. Сахалин, Тайваня, Папуа-Новой Гвинеи, Индии (Андаманские о-ва), США и Грузии имеется большая доля мантийного углекислого газа. Отметим здесь, что для о. Сахалин, Тайваня и США характерно наличие углекислотных грязевых вулканов. Литературные данные о содержании изотопов гелия в грязевулканических газах очень немногочисленны или вовсе отсутствуют для некоторых регионов. Тем не менее, имеющиеся данные по изотопному составу гелия позволяют говорить о примеси мантийных флюидов для грязевых вулканов о. Сахалин [10], США [36] и Грузии [10, 34]: отношение концентраций легкого и тяжелого изотопов гелия  $^3\text{He}/^4\text{He}$  составляет здесь  $(1-6.5) \cdot R_a$ , где  $R_a$  — гелиевое изотопное соотношение для атмосферного воздуха.

Мы полагаем, что указанные особенности можно попытаться объяснить различными геодинамическими обстановками, в которых развиваются грязевые вулканы. Возможно, что в грязе-



**Рис. 4.** Нормализованные распределения эмпирической плотности вероятности для  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в грязевулканических газах и разных видах ископаемого топлива: 1 – угольный газ; 2 – конвенциональный природный газ; 3 – сланцевый газ; 4 – газы грязевых вулканов мира.

вулканических провинциях, приуроченных к зонам субдукции, метан образуется в условиях относительно высоких температур (на больших глубинах), т.е. будет изотопно тяжелым (характерные значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от  $-35$  до  $-25\text{‰ PDB}$ ). Здесь же происходит подпитка грязевых вулканов мантийными флюидами. Это, в частности, такие регионы, как о. Сахалин и Тайвань. Тогда как для провинций, приуроченных к зонам коллизии, метан образуется при относительно низких температурах на тех же глубинах, где происходит образование нефти. В связи с этим характерные значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  будут от  $-40$  до  $-45\text{‰ PDB}$ . Здесь же будет наблюдаться совместное нахождение грязевых вулканов и нефтегазовых месторождений. Сюда относятся, прежде всего, такие регионы, как Азербайджан, Туркменистан, Таманский п-ов и Румыния. Возможно также, что определенное влияние на состав грязевулканических газов оказывает современный магматический вулканизм. По крайней мере, регионы, в которых присутствуют активные магматические вулканы, характеризуются, как правило, наличием в грязевулканических газах мантийного диоксида углерода. Необходимо отметить, что плотность имеющихся газогеохимических данных очень неоднородна: количество проб для разных грязевулканических провинций варьирует от 7 до 142, т.е. может отличаться на порядок. Поэтому предложенные нами объяснения имеют рабочий характер и нуждаются в дальнейшей проверке и уточнении по мере появления новых данных.

В работе [39] дана детальная характеристика изотопного состава метана, поступающего в атмосферу из разных источников: при добыче ископаемого топлива, в ходе современных микробных

процессов, в результате сжигания биомассы. При этом источники ископаемого топлива подразделяются на три категории: конвенциональный природный газ, сланцевый газ и угольный газ. Сведения о метане из геологических просачиваний, значительная часть которых приходится на грязевые вулканы, отсутствуют. Наша работа в определенной мере восполняет этот пробел. Используя составленную базу данных, мы сопоставили кривые эмпирической плотности вероятности для  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  для разных видов ископаемого топлива, которые были заимствованы из работы [39], с аналогичной кривой для грязевулканических газов (рис. 4). Форма таких кривых не имеет значения, когда разные объекты (вулкан, скважина, шахта и т.п.) имеют одинаковую интенсивность эмиссии метана. Однако в реальности это не так, что влечет за собой необходимость специальных процедур усреднения при расчетах баланса парниковых газов в атмосфере. Видно, что по изотопному составу углерода грязевулканический метан во многом идентичен метану, выделяющемуся при добыче различных видов ископаемого топлива. Однако кривая плотности вероятности грязевулканического метана имеет свою особенную форму, что показывает обоснованность выделения грязевых вулканов в качестве отдельного источника эмиссии парниковых газов. В частности, значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  для грязевых вулканов сосредоточены в более узком диапазоне по сравнению с конвенциональным природным газом.

Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  атмосферы в 2016 г. составляло  $-47.3\text{‰ PDB}$  [39]. До фракционирования, которое происходит путем фотодегградации, углеродное изотопное соотношение атмо-

сферного метана составляло  $-53.6\text{‰}$  PDB. Это значение представляет собой “точку шарнира” (hinge point), по которой, исходя из изотопного массового баланса, оценивают выбросы  $\text{CH}_4$  из разных источников. Чем ближе изотопный показатель к этой точке, тем больший объем выбросов из рассматриваемого источника требуется для изотопного баланса. Отсюда следует, в частности, что геологическая эмиссия метана и антропогенные выбросы метана при добыче полезных ископаемых плохо различимы в инверсных моделях. Объемы геологических просачиваний могут включаться в антропогенные выбросы и, наоборот, способствуя тем самым высокой неопределенности подобных оценок. Согласно работе [38], ежегодные выбросы метана при добыче полезных ископаемых составляют 80–130 млн т (комбинация восходящей и нисходящей оценок). Поток метана из грязевых вулканов составляет 10–20 млн т в год (восходящая оценка из работы [30]), и поэтому может заметно зависеть или снизить антропогенные выбросы при некорректной идентификации источников эмиссии метана. Все это повышает важность восходящей оценки грязевулканических выбросов, корректность которой обеспечивается проведением как можно более длительных измерений эмиссии метана на, как можно большем, количестве грязевых вулканов. При этом отдельной проблемой здесь является адекватная оценка количества газов, выделяющихся из грязевых вулканов во время извержения. Очевидно, что восходящая оценка грязевулканических выбросов нетривиальна и является предметом отдельных исследований.

Вынос грязевулканического вещества на земную поверхность происходит под действием аномально высокого пластового давления, которое обусловлено аккумуляцией подземных газов. Очевидно, что ежегодно из грязевых вулканов выбрасывается только небольшая часть газов по отношению к общему объему грязевулканических резервуаров. В противном случае, учитывая относительно невысокие скорости генерации и аккумуляции подземных газов, давление в грязевулканическом резервуаре быстро бы снизилось, т.е. грязевулканическая деятельность прекратилась бы. Приблизительно можно считать, что объем грязевулканических газов в резервуаре на три порядка больше, чем объем ежегодных выбросов. Эти оценки можно подкрепить следующими данными. В работе [13] по данным о деформациях земной поверхности, полученных с помощью GPS наблюдений, построена модель сферического источника извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2011 г., и оценены ее параметры – радиус источника (130–370 м), уменьшение объема источника после извержения ( $5.0 \cdot 10^4 \text{ м}^3$ ).

Следовательно, отношение изменения объема источника к объему источника составляет от 0.02 до 0.5%, т.е. объем резервуара больше объема выброса примерно на три порядка. Тогда содержание углерода в грязевулканических резервуарах можно оценить примерно в 10 млрд т. Это больше, чем содержание углерода в водной биоте, которое согласно работе [31] составляет 1–2 млрд т. Или, например, составляет около 1.5% от массы углерода, содержащегося в атмосфере Земли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обобщения и анализа литературных данных для около 700 газовых проб из более 270 наземных грязевых вулканов определены глобальные закономерности изотопного и химического состава грязевулканических газов.

В большинстве случаев в газах грязевых вулканов преобладает метан. Для 88% проб содержание  $\text{CH}_4$  составляет не менее 50 об. %, а для 61% проб содержание  $\text{CH}_4$  составляет 90 об. % и выше. Однако встречаются также углекислотные и азотные грязевые вулканы. Например, для 6% всех проб содержание  $\text{CO}_2$  составляет 90 об. % и выше. Содержание  $\text{N}_2$  превышает 90 об. % только для одного грязевого вулкана – вулкана Номогод в Румынии. Практически для всех остальных грязевых вулканов азот выступает в качестве примеси (концентрация не более 20 об. %). Совместный анализ данных о содержании  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в грязевулканических газах показал, что азот в рассматриваемых пробах имеет значительную атмосферную составляющую. Из соотношения объемных концентраций  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  в грязевулканических газах следует, что поток диоксида углерода из грязевых вулканов можно оценить в 1.1–10.5 млн т в год. Это составляет не более 2% от ежегодных выбросов диоксида углерода из магматических вулканов.

По данным об изотопном составе углерода в метане и углекислом газе охарактеризованы генетические типы грязевулканических газов. Установлено, что в грязевых вулканах преобладает метан, образовавшийся на стадии катагенеза осадочных пород – при температурах 100–200°C. В пересчете на средний геотермический градиент это дает основной диапазон глубин от 3 до 6 км. Медианные значения для  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  составляют  $-43$  и  $-1.5\text{‰}$  PDB соответственно. При этом эмпирическая плотность распределения для  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  имеет слабо выраженный бимодальный характер. Максимумы частоты встречаемости наблюдаются в диапазонах  $(-5; 0)$  и  $(+10; +15)\text{‰}$  PDB. Углекислый газ, выделяющийся из грязевых вулканов, по своему изотоп-



ному составу чаще всего соответствует двум его источникам: мантийный/метаморфический и образование в результате анаэробной биодегградации нефти. По нашим оценкам в грязевулканических резервуарах локализовано около 10 млрд. т углерода разного генезиса, что составляет около 1.5% от массы углерода, содержащегося в атмосфере Земли.

Анализ газогеохимических данных по каждой грязевулканической провинции показал, что между регионами существуют определенные различия. Сделано предположение, что эти различия определяются геодинамической обстановкой. В регионах, приуроченных к зонам субдукции и проявлениям современной активности магматических вулканов, метан в грязевулканических газах имеет тенденцию к изотопному утяжелению — в среднем на 10–15‰ PDB. Здесь же в грязевых вулканах часто встречается мантийный/метаморфический углекислый газ. Как правило, этому сопутствует высокая доля диоксида углерода в составе грязевулканических газов. В регионах, приуроченных к зонам коллизии, для грязевулканических газов характерно наличие изотопно облегченного метана и изотопно тяжелого диоксида углерода, образующегося при биодегградации нефти.

Проведен сравнительный анализ эмпирической плотности вероятности для  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в грязевулканических газах и в разных видах ископаемого топлива — конвенциональном природном газе, сланцевом газе и угольном газе. Несмотря на некоторые отличия, метан из грязевых вулканов по своим средним изотопным характеристикам схож с метаном, поступающим в атмосферу при добыче ископаемого топлива. Поэтому грязевулканический метан, выделяющийся естественным путем, и метан, выделяющийся при хозяйственной деятельности человека, трудно различимы в инверсных моделях (нисходящая оценка), основанных на расчете изотопного массового баланса.

Таким образом, грязевулканическая эмиссия метана является одним из основных факторов неопределенности в оценках антропогенных выбросов метана, обусловленных добычей полезных ископаемых. Другими словами, можно значительно занижить или завысить антропогенные выбросы за счет выбросов грязевулканического метана. Данную неопределенность можно существенно уменьшить только за счет корректной восходящей оценки грязевулканических выбросов, что требует проведения длительных измерений (мониторинга) эмиссии метана на большом количестве грязевых вулканов. Поскольку количество метана, выбрасываемого во время извержения грязевого вулкана, не поддается прямому измерению, то необходима разработка и совер-

шение методов косвенной оценки этих выбросов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др.* Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.
2. *Войтов Г.И.* О химических и изотопно-углеродных нестабильностях грифонных газов грязевых вулканов // Геохимия. 2001. № 4. С. 422–433.
3. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
4. *Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Алиев А.А., Мовсумова У.А.* Состав газов и органического вещества пород-выбросов грязевых вулканов Азербайджана // Геология нефти и газа. 2005. № 3. С. 27–30.
5. *Дадашев А.А., Зорькин Л.М., Блохина Г.Г.* Новые данные об изотопном составе углерода метана природных газов грязевых вулканов Азербайджана // Доклады Академии наук СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 399–01.
6. *Ерохин В.Е., Титков Г.А.* Первые результаты изучения изотопного состава водорода в ментане газов грязевых вулканов Азербайджана и Туркмении // Доклады Академии наук СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 715–717.
7. *Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И.* Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // Доклады Академии наук. 2011. Т. 44. № 2. С. 256–261.
8. *Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г.* Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблемы их генезиса // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 6. С. 525–538.
9. *Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. и др.* Изотопно-геохимические особенности газов грязевых вулканов восточной Грузии // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 2. С. 203–218.
10. *Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л.* Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 6. С. 625–647.
11. *Лагунова И.А.* О генезисе  $\text{CO}_2$  в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1974. № 11. С. 1711–1716.
12. *Лагунова И.А., Гемп С.Д.* Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Советская геология. 1978. № 8. С. 108–124.
13. *Прытков А.С., Василенко Н.Ф., Ершов В.В.* Моделирование извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2011 г. по данным GPS наблюдений // Тихоокеанская геология. 2014. № 3. С. 78–86.

14. *Сирьк И.М.* Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. М.: Наука, 1968. 248 с.
15. *Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В. и др.* Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома // Тихоокеанская геология. 2015. № 5. С. 81–95.
16. *Baciu C., Ionescu A., Etiope G.* Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere // Marine and Petroleum Geology. 2018. V. 89. P. 130–143.
17. *Baylis S.A., Cawley S.J., Clayton C.J., Savell M.A.* The origin of unusual gas seeps from onshore Papua New Guinea // Marine Geology. 1997. V. 137. P. 109–120.
18. *Burton M.R., Sawyer G.M., Granieri D.* Deep Carbon Emissions from Volcanoes // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2013. V. 75. P. 323–354.
19. *Capozzi R., Picotti V.* Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy) – the role of deeply rooted normal faults // Terra Nova. 2002. V. 14. P. 363–370.
20. *Chao H.-G., You C.-F., Sun C.-H.* Gases in Taiwan mud volcanoes: Chemical composition, methane carbon isotopes, and gas fluxes // Applied Geochemistry. 2010. V. 25. P. 428–436.
21. *Chiodini G., D'Alessandro W., Parello F.* Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes at Paterno, Mt. Etna (Italy) // Bulletin of Volcanology. 1996. V. 58. P. 51–58.
22. *Dai J.X., Wu X.Q., Ni Y.Y. et al.* Geochemical characteristics of natural gas from mud volcanoes in the southern Junggar Basin // Science China Earth Sciences. 2012. V. 55. P. 355–367.
23. *Deville E., Battani A., Griboulard R. et al.* The origin and processes of mud volcanism: New insights from Trinidad // Geological Society. 2003. V. 216. P. 475–490.
24. *Etiope G., Baciu C.L., Schoell M.* Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from the Homorod seep (Romania) // Chemical Geology. 2011. V. 280. P. 89–96.
25. *Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C.L.* Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin // Marine and Petroleum Geology. 2009. V. 26. P. 333–344.
26. *Etiope G., Feyzullayev A., Milkov A.V. et al.* Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes // Marine and Petroleum Geology. 2009. V. 26. P. 1692–1703.
27. *Etiope G., Klusmann R.W.* Geologic emissions of methane to the atmosphere // Chemosphere. 2002. V. 49. P. 777–789.
28. *Etiope G., Martinelli G., Caracausi A., Italiano F.* Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation and emission to the atmosphere // Geophysical Research Letters. 2007. V. 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL030341>
29. *Etiope G., Milkov A.V.* A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere // Environmental Geology. 2004. V. 46. P. 997–1002.
30. *Etiope G., Nakada R., Tanaka K., Yoshida N.* Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): Origin, post-genetic alterations and CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> fluxes // Applied Geochemistry. 2011. V. 26. P. 348–359.
31. *Falkowski P., Scholes R.J., Boyle E. et al.* The global carbon cycle: A test of our knowledge of Earth as a system // Science. 2000. V. 290. P. 291–296.
32. *Feyzullayev A.A.* Mud volcanoes in the South Caspian basin: Nature and estimated depth of its products // Natural Science. 2012. V. 4. P. 445–453.
33. *Grassa F., Capasso G., Favara R., Inguaggiato S.* Molecular and isotopic composition of free hydrocarbon gases from Sicily, Italy // Geophysical Research Letters. 2004. V. 31. <https://doi.org/10.1029/2003GL019362>
34. *Kikvadze O., Lavrushin V., Pokrovskii B., Polyak B.* Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // Geofluids. 2010. V. 10. P. 457–594.
35. *Mazzini A., Svensen H., Planke S. et al.* When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // Marine and Petroleum Geology. 2009. V. 26. P. 1704–1715.
36. *Mazzini A., Svensen H., Etiope G. et al.* Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2011. V. 205. P. 67–83.
37. *Ray J.S., Kumar A., Sudheer A.K. et al.* Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. // Chemical Geology. 2013. V. 347. P. 102–113.
38. *Saunoy M., Bousquet P., Poulter B. et al.* The global methane budget: 2000–2012 // Earth System Science Data. 2016. V. 8. P. 697–751.
39. *Sherwood O.A., Schwietzke S., Arling V.A., Etiope G.* Global inventory of gas geochemistry data from fossil fuel, microbial and burning sources, version 2017 // Earth System Science Data. 2017. V. 9. P. 639–656.
40. *Sun C.-H., Chang S.-C., Kuo C.-L. et al.* Origins of Taiwan's mud volcanoes: Evidence from geochemistry // Journal of Asian Earth Sciences. 2010. V. 37. P. 105–116.
41. *Wan Z., Shi Q., Guo F. et al.* Gases in Southern Junggar Basin mud volcanoes: Chemical composition, stable carbon isotopes, and gas origin // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2013. V. 14. P. 108–115.
42. *Yang T. F., Yeh G.-H., Fu C.-C. et al.* Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan // Environmental Geology. 2004. V. 46. P. 1003–1011.

43. Zheng G., Ma X., Guo Z. et al. Gas geochemistry and methane emission from Dushanzi mud volcanoes in

the southern Junggar Basin, NW China // Journal of Asian Earth Sciences. 2017. V. 149. P. 184–190.

## CHARACTERIZATION OF ISOTOPIC AND CHEMICAL COMPOSITION OF GASES EJECTED FROM MUD VOLCANOES IN DIFFERENT REGIONS OF THE WORLD

V. V. Ershov<sup>a,#</sup> and D. D. Bondarenko<sup>a,##</sup>

<sup>a</sup> Institute of Marine Geology and Geophysics, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Nauki, 1B, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022 Russia

<sup>#</sup>E-mail: valery\_ershov@mail.ru,

<sup>##</sup>E-mail: bondarenko\_dasha@mail.ru

In this paper, we have generalized and analyzed the data on isotopic and chemical composition of gases ejected by terrestrial mud volcanoes (about 700 samples from more than 270 volcanoes). It is shown that for most mud volcanoes methane prevails in the composition of ejected gases – its median concentration is about 92.5 vol. %. However, there are also mud volcanoes that eject mainly carbon dioxide or nitrogen. Usually nitrogen in mud volcanic gases is present as an impurity – its median concentration is about 2 vol. %. For some gas samples (about 150) both nitrogen concentration and oxygen concentration are available. There is a strong positive linear correlation between the concentrations of these gases ( $r = 0.64$ ). The angular coefficient of this linear dependence is 3.5, which is similar to the ratio of nitrogen/oxygen in atmospheric air (3.7). Therefore, we believe that nitrogen in samples of mud volcanic gases is predominantly atmogenic. The  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ratio in mud volcanic gases suggests that the carbon dioxide flux from mud volcanoes can be 1.1–10.5 million ton per year. We estimate that mud volcanic reservoirs contain about 10 billion tons of carbon (as  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ). Based on the isotopic composition of carbon, methane in most cases (about 92% of all gas samples) is thermogenic. Isotopic data also suggest that some mud volcanoes (about 10% of all gas samples) may release carbon dioxide from the upper mantle. More than a third of all gas samples contain carbon dioxide, which is formed during anaerobic biodegradation of petroleum. It was found that the isotopic and chemical composition of mud volcanic gases vary among different regions of the world. This may be related to different tectonic setting. In regions, belonging to subduction zones and manifestations of modern activity of magmatic volcanoes, methane in mud volcanic gases, as a rule, has heavier isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  values range from  $-35$  to  $-25\%$  PDB). Here are also mud volcanoes that release mantle or metamorphic carbon dioxide. This is accompanied by a high concentration of carbon dioxide in the mud volcanic gases. It is shown that in terms of the carbon isotopic composition, methane from mud volcanoes is largely identical to anthropogenic methane released into the atmosphere during the extraction of fossil fuels. This contributes to great uncertainty for estimates of anthropogenic emissions in the analysis of the global methane budget.

**Keywords:** mud volcanoes, methane, carbon dioxide, gas geochemistry, stable carbon isotopes, origin of mud volcanic gases, geographical distribution

### REFERENCES

1. Valyaev, B.M., Grinchenko, Yu.I., Erokhin, V.E. et al. *Izotopnyi oblik gazov gryazevykh vulkanov* [Isotopic character of gases from mud volcanoes]. *Litologiya i poleznye iskopayemye*, 1985, no. 1, pp. 72–87. (in Russian)
2. Voitov, G.I. Chemical and carbon isotope instabilities in the gryphon gases of mud volcanoes: an example of the southern Caspian and Taman' mud-volcano province. *Geochemistry International*, 2001, no. 4, pp. 373–383. (in Russian)
3. Galimov, E.M. *Geokhimiya stabil'nykh izotopov ugleroda* [Geochemistry of stable carbon isotopes]. Moscow, Nedra Publ., 1968, 226 p. (in Russian)
4. Guliev, I., Feizullaev, A.A., Aliev, A.A., Movsumova, U.A. *Sostav gazov i organicheskogo veshchestva porod – vybrosov gryazevykh vulkanov Azerbaidzhana* [Composition of gases and organic matter of rocks – ejections from mud volcanoes of Azerbaijan]. *Geologiya nefii i gaza*, 2005, no. 3, pp. 27–30. (in Russian)
5. Dadashev, A.A., Zor'kin, L.M., Blokhina, G.G. *Novye dannye ob izotopnom sostave ugleroda metana prirodnykh gazov gryazevykh vulkanov Azerbaidzhana* [New data on the carbon isotope composition of methane in natural gas from mud volcanoes in Azerbaijan]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1982, vol. 262, no. 2, pp. 399–401. (in Russian)

6. Erokhin, V.E., Titkov, G.A. *Pervye rezul'taty izucheniya izotopnogo sostava vodoroda v mentane gazov gryazevykh vulkanov Azerbaidzhana i Turkmenii* [First results on the analysis of hydrogen isotopic composition of methane in gases from mud volcanoes in Azerbaijan and Turkmenistan]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1983, vol. 262, no. 3, pp. 715–717. (in Russian)
7. Ershov, V.V., Shakirov, R.B., Obzhurov, A.I. Isotopic-geochemical characteristics of free gases of the South Sakhalin mud volcano and their relationship to regional seismicity. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 44, no. 1, pp. 1334–1339. (in Russian)
8. Kikvadze, O.E., Lavrushin, V.Yu., Pokrovskii, B.G., Polyak, B.G. Isotope and chemical composition of gases from mud volcanoes in the Taman Peninsula and problem of their genesis. *Litology and Mineral Resources*, 2014, vol. 49, no. 6, pp. 491–504. (in Russian)
9. Lavrushin, V.Yu., Polyak, B.G., Pokrovskii, B.G. et al. Isotopic-geochemical peculiarities of gases in mud volcanoes in eastern Georgia. *Litology and Mineral Resources*, 2009, vol. 44, no. 2, pp. 183–197. (in Russian)
10. Lavrushin, V.Yu., Polyak, B.G., Prasolov, E.M., Kamenskii, I.L. *Istochniki veshchestva v produktakh gryazevogo vulkanizma (po izotopnym, gidrokhimicheskim i geologicheskim dannym)* [Sources of material in mud volcano products (based on isotopic, hydrochemical, and geological data)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1996, vol. 31, no. 6, pp. 557–578. (in Russian)
11. Lagunova, I.A. *O genezise CO<sub>2</sub> v gazakh gryazevykh vulkanov Kerchensko-Tamanskoi oblasti* [Genesis of CO<sub>2</sub> in gases from mud volcanoes of the Kerch–Taman Region]. *Geokhimiya*, 1974, no. 11, pp. 1711–1716. (in Russian)
12. Lagunova, I.A. and Gemp, S.D. *Gidrogeokhimicheskiye osobennosti gryazevykh vulkanov* [Hydrogeochemical features of mud volcanoes]. *Sov'yetskaya Geologia*, 1978, no. 8, pp. 108–125. (in Russian)
13. Prytkov, A.S., Vasilenko, N.F., Ershov, V.V. Simulation of the 2011 South Sakhalin mud volcano eruption based on the GPS data. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2014, vol. 8, pp. 224–231. (in Russian)
14. Siryk, I.M. *Neftegazonosnost' vostochnykh sklonov Zapadno-Sakhalinskikh gor* [Oil and gas potential of the eastern slopes of the West Sakhalin Mountains]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 248 p. (in Russian)
15. Chelnokov, G.A., Zharkov, R.V., Bragin, I.V. et al. Geochemical characteristics of subterranean fluids of the southern Central Sakhalin Fault. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2015, no. 5, pp. 81–95. (in Russian)
16. Baciu, C., Ionescu, A., Etiope, G. Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 89, pp. 130–143.
17. Baylis, S.A., Cawley, S.J., Clayton, C.J., Savell, M.A. The origin of unusual gas seeps from onshore Papua New Guinea. *Marine Geology*, 1997, vol. 137, pp. 109–120.
18. Burton, M.R., Sawyer, G.M., Granieri, D. Deep carbon emissions from volcanoes. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2013, vol. 75, pp. 323–354.
19. Capozzi, R., Picotti, V. Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy) – the role of deeply rooted normal faults. *Terra Nova*, 2002, vol. 14, pp. 363–370.
20. Chao, H.-G., You, C.-F., Sun, C.-H. Gases in Taiwan mud volcanoes: Chemical composition, methane carbon isotopes, and gas fluxes. *Applied Geochemistry*, 2010, vol. 25, pp. 428–436.
21. Chiodini, G., D'Alessandro, W., Parello, F. Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes at Paterno, Mt. Etna (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 1996, vol. 58, pp. 51–58.
22. Dai, J.X., Wu, X.Q., Ni, Y.Y. et al. Geochemical characteristics of natural gas from mud volcanoes in the southern Junggar Basin. *Science China Earth Sciences*, 2012, vol. 55, pp. 355–367.
23. Deville, E., Battani, A., Griboulard, R. et al. The origin and processes of mud volcanism: New insights from Trinidad. *Geological Society*, 2003, vol. 216, pp. 475–490.
24. Etiope, G., Baciu, C.L., Schoell, M. Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from the Homorod seep (Romania). *Chemical Geology*, 2011, vol. 280, pp. 89–96.
25. Etiope, G., Feyzullayev, A., Baciu, C.L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, vol. 26, pp. 333–344.
26. Etiope, G., Feyzullayev, A., Milkov A.V. et al. Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, vol. 26, pp. 1692–1703.
27. Etiope, G., Klusmann R.W. Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere*, 2002, vol. 49, pp. 777–789.
28. Etiope, G., Martinelli, G., Caracausi, A., Italiano, F. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation and emission to the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 2007, vol. 34. doi: 10.1029/2007GL030341.
29. Etiope, G., Milkov, A.V. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere. *Environmental Geology*, 2004, vol. 46, pp. 997–1002.
30. Etiope, G., Nakada, R., Tanaka, K., Yoshida, N. Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Nigata Basin (Japan): Origin, post-genetic alterations and CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> fluxes. *Applied Geochemistry*, 2011, vol. 26, pp. 348–359.
31. Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E. et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of Earth as a system. *Science*, 2000, vol. 290, pp. 291–296.

32. Feyzullayev, A.A. Mud volcanoes in the South Caspian basin: Nature and estimated depth of its products. *Natural Science*, 2012, vol. 4, pp. 445–453.
33. Grassa, F., Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S. Molecular and isotopic composition of free hydrocarbon gases from Sicily, Italy. *Geophysical Research Letters*, 2004, vol. 31. doi: 10.1029/2003GL019362.
34. Kikvadze, O., Lavrushin, V., Pokrovskii, B., Polyak, B. Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus. *Geofluids*, 2010, vol. 10, pp. 457–594.
35. Mazzini, A., Svensen, H., Planke, S. et al. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, vol. 26, pp. 1704–1715.
36. Mazzini, A., Svensen, H., Etiope, G. et al. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2011, vol. 205, pp. 67–83.
37. Ray, J.S., Kumar, A., Sudheer, A.K. et al. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs. *Chemical Geology*, 2013, vol. 347, pp. 102–113.
38. Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B. et al. The global methane budget: 2000–2012. *Earth System Science Data*, 2016, vol. 8, pp. 697–751.
39. Sherwood, O.A., Schwietzke, S., Arling, V.A., Etiope, G. Global inventory of gas geochemistry data from fossil fuel, microbial and burning sources, version 2017. *Earth System Science Data*, 2017, vol. 9, pp. 639–656.
40. Sun, C.-H., Chang, S.-C., Kuo, C.-L. et al. Origins of Taiwan's mud volcanoes: Evidence from geochemistry. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, vol. 37, pp. 105–116.
41. Wan, Z., Shi, Q., Guo, F. et al. Gases in Southern Junggar Basin mud volcanoes: Chemical composition, stable carbon isotopes, and gas origin. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2013, vol. 14, pp. 108–115.
42. Yang, T. F., Yeh, G.-H., Fu C.-C. et al. Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan. *Environmental Geology*, 2004, vol. 46, pp. 1003–1011.
43. Zheng, G., Ma, X., Guo, Z. et al. Gas geochemistry and methane emission from Dushanzi mud volcanoes in the southern Junggar Basin, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, vol. 149, pp. 184–190.