

КИКВАДЗЕ Ольга Евгеньевна

**ГЕОХИМИЯ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ
КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Москва – 2016

Садчикова Т.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Грязевой вулканизм – проявление процессов, происходящих в недрах нефтегазоносных осадочных бассейнов, приуроченных к предгорным и межгорным впадинам молодых подвижных поясов. Его продуктами являются обломки разнообразных горных пород, глинистые брекчии, илистая пульпа и газо-водные грязевулканические флюиды (далее ГВФ).

О природе грязевого вулканизма единого мнения нет. Г.В. Абих, С.А. Ковалевский, П.Н. Кропоткин и их последователи связывали его с глубинным магматизмом и разгрузкой abiогенных углеводородов. Напротив, Н.Б. Вассоевич, И.М. Губкин, М.Ф. Мирчинк, А.А. Трофимук, Н.С. Шатский, В.Н. Холодов и многие другие отстаивали органическое происхождение преобладающего в газах ГВФ метана и нефти, которые генерируются в осадочных породах, содержащих органическое вещество. Разница во взглядах происходила из-за недостатка комплексных геохимических исследований ГВФ и отсутствия ясных критериев ювенильности выносимого из недр вещества, которая представляет важнейшую общегеологическую проблему. Необходимость ее решения предопределяет актуальность данного исследования.

Цель и задачи работы

Подземные флюиды состоят из растворителя (H_2O), растворенных солей и газов, и компоненты их могут иметь разное происхождение. Историю и условия образования конкретных разновидностей подземных флюидов нельзя установить без комплексного изучения их химического и изотопного состава. Поэтому целью работы было выяснение общих черт и пространственной специфики флюидов, разгружающихся через грязевые вулканы, и роли различных процессов в их формировании.

Конкретные задачи работы включали:

- изучение химического состава водной и газовой фаз ГВФ путем опробования кавказских провинций грязевого вулканизма с привлечением материалов их предыдущих исследований, а также опубликованных данных по аналогичным объектам в других районах;
- определение изотопного состава H_2O флюидов для выявления источников их водного питания;
- исследование изотопного состава углерода в C-содержащих компонентах ГВФ;
- выяснение изотопного состава Ne как индикатора присутствия в ГВФ коровой и мантийной составляющих;
- оценку температурных характеристик грязевулканических флюидов.

Фактический материал

В основу работы положены результаты опробования ГВФ в Керченско-Таманской (КТП) и Южно-Каспийской (ЮКП) провинциях Кавказского региона и исследований взятых проб вместе с литературными данными, в том числе по Средне-Куринской провинции

(СКП), включающей Кахетинский район Грузии.

Научная новизна

Работа представляет собой первое обобщение новых и ранее опубликованных разносторонних сведений о составе грязевулканических флюидов всего Кавказского региона. На этом основании сделаны следующие оригинальные выводы:

- 1) минерализация вод конкретного вулкана обычно постоянна во времени;
- 2) установлена химическая и изотопная гетерогенность компонентов ГВФ;
- 3) грязевулканические провинции Кавказа различаются по изотопному составу He в ГВФ;
- 4) рассчитанные по особенностям минерализации «базовые» температуры ГВФ растут с а) увеличением в воде концентрации HCO_3^- , б) уменьшением в ней концентрации Cl^- , в) обогащением H_2O изотопом ^{18}O и г) обогащением растворенного неорганического углерода изотопом ^{13}C , проявляя при этом тектоногенные пространственные вариации.

Теоретическая и практическая значимость исследований

Ценность работы состоит в получении, анализе и взаимосогласованном синтезе разнородных характеристик грязевулканических флюидов – их структурно-тектонической локализации, химическом и изотопном составе и глубинных температурах – и сопоставлении их с геохимическими особенностями других подземных флюидов Кавказского региона.

Личный вклад

Основные результаты, приведенные в работе, получены автором самостоятельно. Им сформулирована постановка задачи и обоснованы защищаемые положения. Личное участие автора состоит: 1) в опробовании 17 грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и 65 – Южно-Каспийской; 2) полевых исследованиях, заключавшихся в измерениях температур грязевулканических вод и воздуха, pH и Eh с помощью стеклянных ионно-селективных электродов и иономера «Эксперт-001», ее минерализации в разных водопрооявлениях с помощью солемера «Эксперт-002» и отборе для последующего анализа проб водной фазы ГВФ (с их консервацией в зависимости от вида анализа) и свободно выделяющейся газовой фазы, глинистой пульпы и брекчий вулканов (всего более 350 разных образцов); 3) лабораторных исследованиях: определении химического состава газовой фазы в лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН на хроматографе «Кристалл 2000М» (Chromatec) с использованием стандартных газовых смесей и аргона как газа носителя, подготовке образцов сухой глинистой пульпы для определения изотопного состава кислорода и углерода в рассеянном карбонатном материале; 4) расчетах температур изотопного равновесия для системы “ $\text{CO}_2(\text{газ})\text{--HCO}_3^-$ ” в изученных образцах и «базовых» температур грязевулканических флюидов с помощью Mg/Li, Na/Li, Si и Na/K гидрохимических геотермометров; 5) обобщении полученных результатов и сравнении их с данными по проблематике работы, приведенными в литературе. Автор обработала и графически оформила с использованием современных программных пакетов все аналитические результаты,

включая данные изотопного и химического анализа.

Достоверность результатов определяется использованием большого числа образцов, в том числе отбিরавшихся на ряде объектов повторно и с большей детальностью, и их анализов, апробированных традиционными и современными методами с использованием новейшей масс-спектрометрической аппаратуры (ICP-AES, ICP-MS и др.).

Защищаемые положения

1. Грязевулканические флюиды (ГВФ) Кавказского региона гетерогенны по химическому составу. Эта неоднородность проявляется в том, что концентрации компонентов морского солевого комплекса (Cl^- , Br^- , Na^+ и т.п.) в них увеличиваются с ростом минерализации, тогда как содержание HCO_3^- проявляет обратную тенденцию (в Южно-Каспийской провинции), или никакой (в Керченско-Таманской), но в обеих провинциях растет с концентрацией CO_2 в газовой фазе.
2. Широкие вариации изотопного состава кислорода в кавказских ГВФ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ от -4.9 до +17.2 ‰) являются результатом их взаимодействия с породами. Выявленные во флюидах корреляции значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ – отрицательная с концентрацией Cl^- и положительные с содержанием HCO_3^- и «базовыми» Mg/Li-температурами – указывают на гетерогенность и водного их питания из разноглубинных источников.
3. Средние значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ в ГВФ всех провинций Кавказского региона практически совпадают и лежат в интервале -44.0...-49.8‰, типичном для термokatалитического метана. Свободная CO_2 и растворенный неорганический углерод в ГВФ характеризуются очень большими вариациями $\delta^{13}\text{C}$ (соответственно -27.6...+23.2‰ и -12.9...+37.3‰), указывающими на присутствие обогащенного тяжелым ^{13}C компонента, генетически связанного с преобразованием ОВ.
4. Тип и величина минерализации кавказских ГВФ и Mg/Li-оценки их «базовых» температур контролируются структурно-тектоническими отличиями разных участков грязевого вулканизма, характеризуюсь упорядоченным распределением относительно горного сооружения Большого Кавказа, а изотопный состав гелия в них отражает специфику геодинамической обстановки в разных провинциях – региональные особенности взаимодействия коры и мантии.

Публикации и апробация работы

По материалам исследований опубликовано 20 работ. Основные результаты изложены в Докладах РАН и журналах «Литология и полезные ископаемые», «Геохимия», «Geofluids», «Мониторинг». Они также представлялись на научных конференциях и симпозиумах – 10-й Международной Конференции по геохимии газов (ICGG-10, Клуж, Румыния, 14-21 сентября 2009 г.), Всероссийской конференции «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды...» (18-22 октября 2010 г., Москва), XIX-м (16-18 ноября 2010 г.) и XX-м (12-14 ноября 2013 г.) Симпозиумах по геохимии изотопов им. акад. А.П. Вино-

градова (ГЕОХИ РАН, Москва), VII-х научных чтениях памяти Ю.П. Булашевича (Екатеринбург. 8-13 сентября 2013 г.) и VIII-м Всероссийском литологическом совещании (Москва, 27-30 октября 2015 г).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 192 наименования, и 5 приложений. Текст изложен на 149 страницах, иллюстрирован 52 рисунками и содержит 16 таблиц. Приложения включают результаты всех оригинальных анализов, дополненные для сравнения и полноты исследования литературными данными по тем же объектам.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность за постоянное внимание, квалифицированные советы и конструктивные замечания при работе над диссертацией научному руководителю Б.Г. Поляку, а также за помощь в полевых и аналитических исследованиях и обсуждение их результатов В.Ю. Лаврушину и Б.Г. Покровскому. За дружескую поддержку и плодотворные дискуссии автор благодарит всех сотрудников лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН и ее руководителя профессора М.Д. Хуторского. За помощь в организации полевых исследований автор очень благодарна Ад.А. Алиеву, И.С. Гулиеву и А.Р. Гусейнову (все Институт геологии НАН Азербайджана). Она признательна также Оргкомитету 10-й ICGG и его председателю профессору К. Бачу (С. Vasii, Babes Bolyai University, Romania) за возможность присутствия на конференции.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обсуждаются актуальность темы, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Обозначен личный вклад автора и обоснованы защищаемые положения диссертации.

Глава 1. Состояние проблемы

Грязевой вулканизм широко распространен как на суше, так и в морских бассейнах. Его исследовали Г.В. Абих, Ад.А. Алиев, В.В. Белоусов, Д.В. Голубятников, И.М. Губкин, И.С. Гулиев, К.П. Калицкий, С.А. Ковалевский, П.Н. Кропоткин, В.Н. Холодов, Н.С. Шатский, Е.Ф. Шнюков, А.А. Якубов и многие другие. В их публикациях приводилось множество определений грязевого вулканизма, считавшегося следствием тектонических процессов, а его непосредственными причинами – уплотнение водонасыщенных глинистых толщ, генерация углеводородов, магматизм, землетрясения, а также некоторые другие явления.

По оценкам В. И. Холодова, на нашей планете насчитывается более 1700 надводных и подводных грязевулканических построек. Проявления грязевого вулканизма редко бывают одиночными, группируясь в грязевулканические провинции. Они приурочены, в основном, к предгорным и межгорным впадинам подвижных поясов – крупным осадочным

бассейнам в структурах аккреционного типа, где накапливаются мощные терригенные толщи. Особенно широко проявлен грязевой вулканизм в Кавказском сегменте Альпийско-Гималайского пояса – на западе Индоло-Кубанского передового прогиба и акваториях Азовского и Черного морей, а за пределами России в межгорной Куринской депрессии на территории Грузии и Азербайджана, в акватории Южного Каспия и закаспийских структурах Туркмении. Как правило, грязевые вулканы располагаются в сводовых частях локальных складок и узлах пересечения тектонических нарушений [Якубов и др., 1980]. Обязательными условиями зарождения вулканов в районах развития мощных осадочных толщ, обладающих большим углеводородным потенциалом, считается [Федоров, 1939; и др.] наличие в геологическом разрезе диапировых складок, широко развитых на Керченском и Таманском полуостровах, а также существование в разрезе зон с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Предполагается [Холодов, 2002; Гулиев, 2010; и др.], что погружение терригенных толщ приводит к их уплотнению и отжатию из них физически связанных вод в пористо-проницаемые слои, что повышает гидростатическое давление. По мере поступления новых порций флюида давление возрастает, достигая аномально высоких значений. При тектонической раздробленности, обеспечивающей проницаемость водоупоров, формирование АВПД служит предпосылкой развития грязевого вулканизма.

Районы проявления грязевого вулканизма часто соседствуют с областями новейшей магматической активности. В связи с этим, а также отмеченным еще Г.В. Абином внешнем сходстве проявлений грязевого и «магматического» вулканизма и их соседством в мобильных поясах некоторые авторы (С.А.Ковалевский и др.) пытались связать грязевой вулканизм с глубинным магматизмом. Однако большинство исследователей, в частности, Д.В.Голубятников, И.М.Губкин, В.Н. Холодов, Н.С. Шатский, Е.Ф. Шнюков, связывали грязевой вулканизм с осадочным циклом преобразования органического и минерального вещества, а также литостатическим уплотнением глинистых толщ.

Но физический механизм грязевого вулканизма – предмет специальных целенаправленных исследований. Наша же работа имела целью уточнить геохимические аспекты формирования грязевулканических флюидов (ГВФ) в разных провинциях Кавказского региона. Для этого мы изучили химический состав водной и газовой фаз этих флюидов, изотопный состав водорода и кислорода H_2O , углерода в их C-содержащих компонентах и гелия – однозначного генетического критерия мантийных эманаций, а также оценили температуры формирования ГВФ.

Глава 2. Материалы и методика исследования

В основу работы положены материалы по составу флюидов, разгружающихся в трех грязевулканических провинциях Кавказского региона: Керченско-Таманской (КТП), Южно-Каспийской (ЮКП) и Средне-Куринской (СКП), частично опубликованные в работах с участием автора [Киквадзе и др., 2010, 2014; Kikvadze et al., 2010; Лаврушин и др., 2015 и др.]. Местоположение изученных объектов показано на рис. 1. В КТП из известных ~70

вулканов [Шнюков и др., 1986] нами был опробован 21. В ЮКП только на суше насчитывают около 200 вулканов и еще больше в акватории Южного Каспия [Алиев, 2006]. Они образуют четыре грязевулканические области – Прикаспийскую, Апшеронскую, Шемахино-Гобустанскую и Прикуринскую, в которых мы опробовали 65 вулканов. В СКП, или Кахетинском районе, опробование провести не удалось, поэтому использованы данные по 6 вулканам из имеющихся публикаций [Матвеева и др., 1978; Буачидзе, Мхеидзе, 1989; Лаврушин и др., 2005 и др.]. Данные еще по 12 вулканам КТП и ЮКП также взяты из литературы [Гемп, Лагунова, 1970; Валяев и др., 1985; Селецкий, 1991], так что общее число охарактеризованных грязевулканических построек составило 103.

Полевые исследования включали отбор проб водной фазы ГВФ, спонтанно выделяющихся газов и (реже) глинистого материала, измерения температуры и солености флюидов, а также значений pH и Eh.

Лабораторные исследования велись в ГИН РАН (стандартные определения состава вод – в химико-аналитической лаборатории под руководством С.М. Ляпунова, состава газов – на хроматографе Кристалл 2000М автором в лаборатории тепломассопереноса, изотопного состава H₂O и углерода C-содержащих компонентов ГВФ – в лаборатории изотопной геохронологии на аппаратном комплексе из масс-спектрометра Delta-V-Advantage, установки Gas-Bench-II хроматографа Trace-GC-Ultra и анализатора Finnigan-TS/EA под руководством Б.Г. Покровского), ГИ КНЦ РАН (измерения изотопного состава гелия на приборе МИ-1201ИГ под руководством И.Л.Каменского), ИПТМ РАН (определения концентраций компонентов «гидрохимических геотермометров» на приборах ICP-61 и X-7 ICP-MS). При исследовании изотопного состава воды дополнительно использованы опубликованные ранее результаты, полученные в ИГЕМ РАН Е.О. Дубининой с участием В.Ю. Лаврушина.

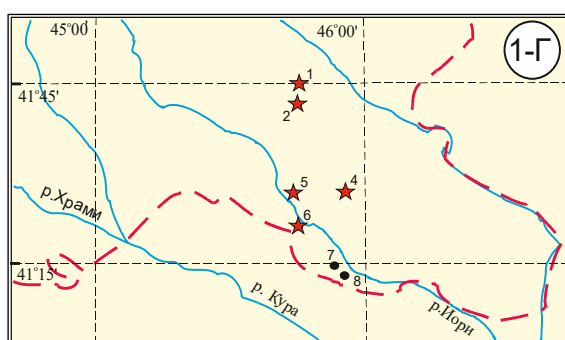
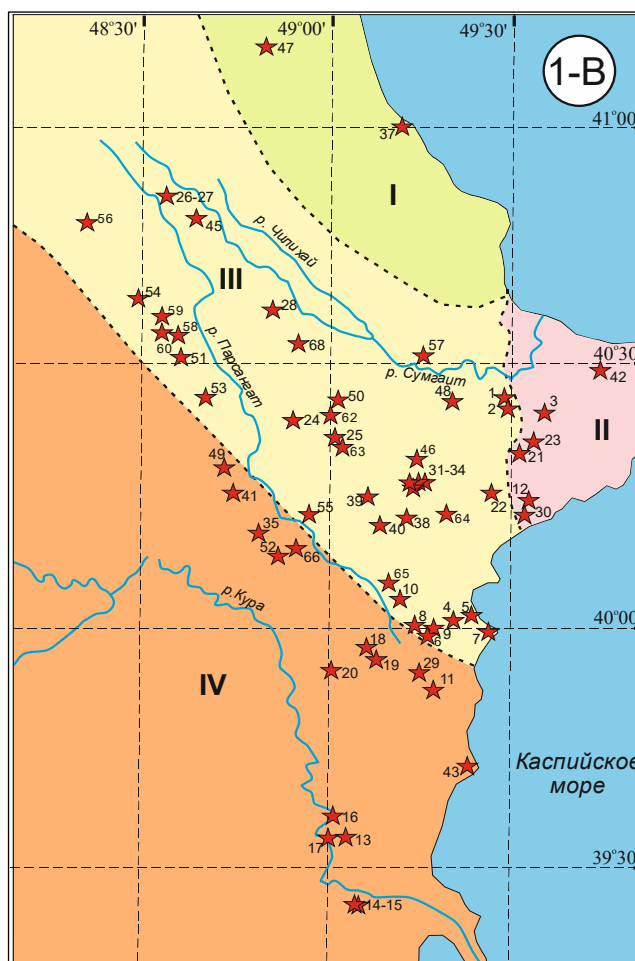
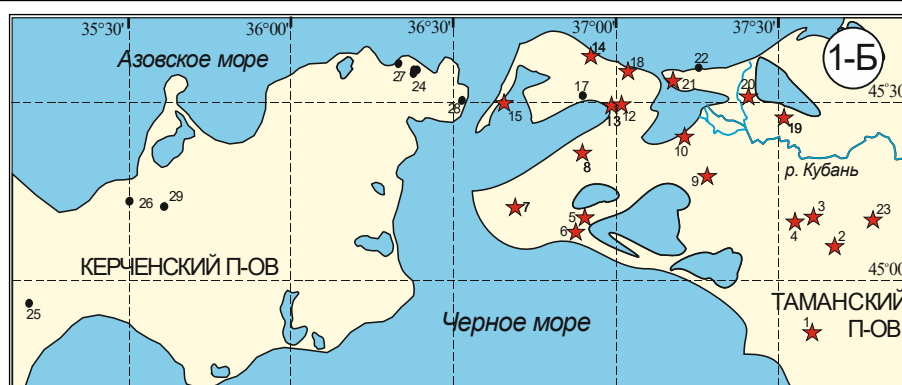
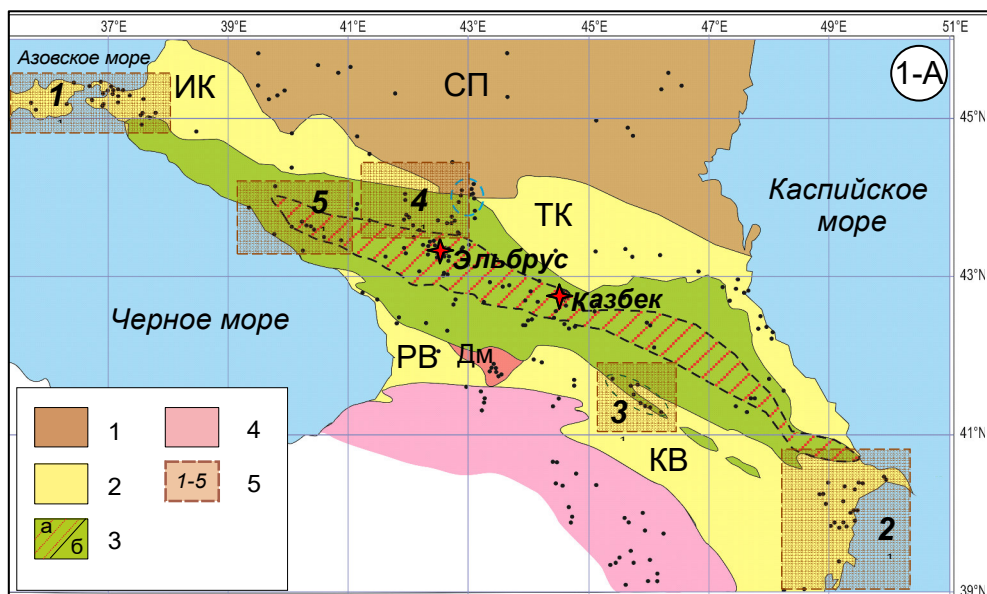
Глава 3. Геологическое строение региона

Исследованные провинции грязевого вулканизма приурочены к разным структурным элементам Кавказского региона. Его общее тектоническое районирование показано на рис.1-А. Горно-складчатые сооружения Большого и Малого Кавказа и разделяющие их депрессии сформировались в результате тектонического сжатия, вызванного продвижением к северу Аравийской микроплиты [Хаин, 1982; Короновский, Белов, 1987; Гамкрелидзе, 1989; и др.]. Следствием сжатия является скучивание слоев и развитие тектонических покровов, горизонтальная амплитуда смещения по которым достигает 25-30 км [Дотдугев, 1987].

Керченско-Таманская провинция локализована на периферии Индоло-Кубанского предгорного прогиба, заполненного осадочными породами от юры до антропогена. Мощность юрских карбонатных отложений оценивается в 3–6 км. Нижнемеловой глинистый комплекс мощностью до 4 км содержит прослои плотных песчаников и алевролитов, а верхне-меловой представлен карбонатными породами мощностью до 1.5 км. Р₁₋₂ глинистый

Рис. 1. Тектоническое положение районов исследований. 1-А – тектоническая карта Кавказского региона («Тектоническое...» [1995] по Н.В. Короновскому, упрощено):

1 – Скифская плита (СП), 2 – передовые прогибы Индоло-Кубанский (ИК) и Терско-Каспийский (ТК) и межгорные впадины: Куринская (КВ) и Рионская (РВ); Дзирульский массив (Дм); 3 – мегаантиклинорий Большого Кавказа: осевая зона (а), фланги (б), 4 – Малый Кавказ, 5 – районы исследований автора в грязевулканических провинциях Керченско-Таманской (1), Южно-Каспийской (2) и Средне-Куринской (3) и на участках распространения преимущественно углекислых вод в Приэльбрусье (4) и на Западном Кавказе (5). Точки – пункты определений $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах. На рисунках 1-Б, 1-В и 1-Г звездами обозначены вулканы, исследованные нами с коллегами и оцифрованные по Приложению 1, черными кружками – опробованные другими исследователями. 1-Б – Керченско-Таманская провинция (КТП), 1-В – Южно-Каспийская провинция (ЮКП). Римскими цифрами обозначены нефтегеологические области, по А.А. Якубову [1971], Прикаспийская (I), Апшеронская (II), Шемахино-Гобустанская (III), Прикуринская (IV). 1-Г – Средне-Куринская провинция (СКП, Кахетия).



комплекс мощностью до 0.7 км включает кумский горизонт (один из основных продуктивных), а майкопская свита ($P_3-N_1^{1_{mk}}$) и весь вышележащий разрез суммарной мощностью до 6.5 км сложен глинами с пачками песчаников и алевролитов.

Прогиб резко асимметричен. Его южный борт, примыкающий к горному сооружению Большого Кавказа, характеризуется очень крутым падением, а северный – пологий [Шнюков и др., 1986]. Южный борт осложнен линейными системами диапировых складок, к которым приурочены грязевые вулканы [Якубов и др., 1980]. Считается [Шнюков и др., 1986], что пик грязевулканической активности на Таманском полуострове приходился на чокракское (N_1^2) и сарматское (N_1^3) время, а в настоящее время она затухает.

Южно-Каспийская провинция является крупнейшим районом развития грязевых вулканов. На суше она включает Куринскую депрессию, которая разделяется на: Верхне-, Средне- и Нижне-Куринскую впадины. Грязевой вулканизм отмечается только в двух последних, особенно широко в Нижне-Куринской впадине. Нижний структурный этаж осадочного чехла этой впадины сложен отложениями юры и мела, а верхний – кайнозойской молассой мощностью до 10-12 км. С ее продуктивной толщей (N_1^2) связано 95% запасов углеводородов в Восточном Азербайджане [Гулиев и др., 2013]. Сейсмические данные по акватории Южного Каспия показывают, что грязевулканические системы пронизывают осадочный чехол на глубину до 8-10 км, но по суше такие данные отсутствуют.

Средне-Куринская провинция включает Кахетинский район (восточную Грузию). Консолидированная кора здесь погружена на максимальную в Грузии глубину, и мощность осадочного чехла в СКП достигает 13-14 км. Из них 4-6 км приходится на мезозойский комплекс, а выше залегают кайнозойские отложения [Краснопевцева и др., 1977; Иоселиани, Диасамидзе, 1983; и др.]. Среди последних максимальные мощности приходятся на породы морской майкопской (5-6 км) и континентальной ширакской (N_1^3 , 2-2.5 км) свит. Большие мощности чехла Средне-Куринской впадины могут быть результатом повторения в разрезах разновозрастных толщ и развития покровов [Адамия и др., 1989].

При увеличении мощности чехла общая мощность коры снижается – от 50-52 км под Большим Кавказом до 40-42 км в Южной Кахетии [Краснопевцева и др., 1977; и др.]. Важной особенностью фундамента Средне-Куринской впадины является наличие в интервале глубин 20-40 км геологического тела со скоростями, близкими к «мантийным» (7.5-7.8 км/с) [Челидзе; 1983]. Предполагается, что это интрузия основных и ультраосновных пород, но время ее внедрения не определено.

До недавнего времени считалось, что на Большом Кавказе новейшие магматические образования имеют преимущественно коровую природу [Милановский, Короновский, 1973; Короновский, Белов, 1987]. Однако Sr-Nd изотопная систематика вулканитов Эльбруса [Бубнов и др., 1995] и лакколитов КМВ [Поль, 1993], как и изотопный состав гелия в спонтанных газах минеральных вод [Поляк и др., 1995 и др.], показали, что они содержат явную примесь вещества верхней мантии. На Кавказе известны тектонические нарушения,

связываемые с развитием Аграхан-Тбилиско-Левантийской сдвиговой зоны, возникшей в миоцене с раскрытием Красного моря. Кахетинский грязевулканический район расположен восточнее этой зоны, но мог быть затронут оперяющей ее системой нарушений.

Глава 4. Химический состав ГВФ

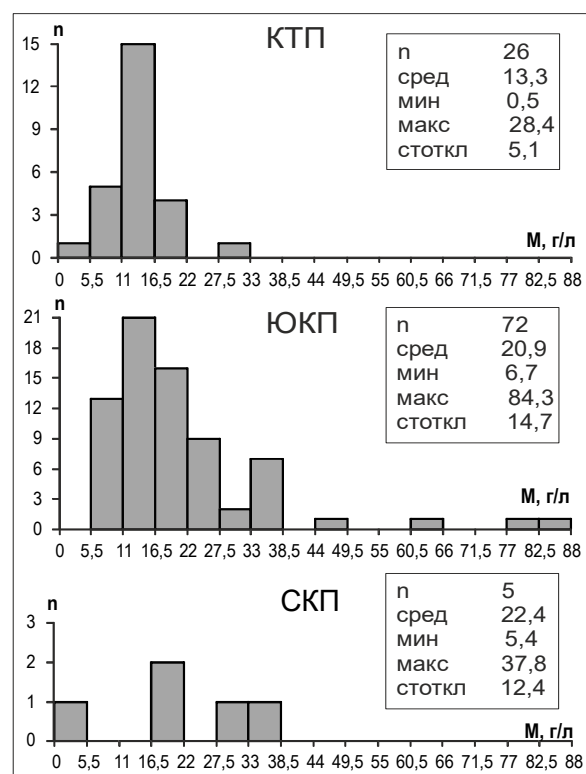


Рис.2. Минерализация ГВФ. Гистограммы построены по результатам оценки средних для каждого вулкана, (n) – число вулканов.

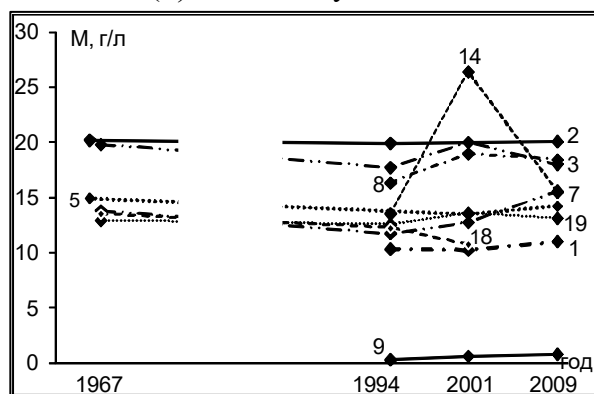


Рис. 3. Колебания минерализации ГВФ Таманского п-ва во времени. Цифрами обозначены вулканы: 1 - Семигорский, 2 - Гладковский, 3 – Шуго, 5- Бугазский, 7 – Карабетова гора, 8 - Шапурский, 9 - Южно-Нефтяной, 14 - Кучугурский, 18- Синяя Балка, 19 – Гнилая Сопка.

Минерализация вод и состав газов, выделяющихся на грязевых вулканах Кавказа, обсуждались во многих публикациях [Гуляева, 1939; Ковалевский, 1940; Алиев и др., 2009; и др.]. С учетом этих данных нами рассмотрены характеристики кавказских ГВФ на основе результатов исследований, проведенных в регионе в 2001-2013 гг. с участием автора. Анализ соотношений в ГВФ концентраций растворенных компонентов и состава газов, выделяющихся из них при разгрузке, позволил выяснить в трех провинциях региона общие черты и региональные отличия грязевулканических флюидов.

Во всех провинциях температуры ГВФ в сальзах варьируют от 9.0 до 30.3°C, различаясь даже на одном вулкане почти на 10°C. Но поскольку они опробовались летом, более реальными кажутся наименьшие значения. Глубинные температуры формирования ГВФ обсуждаются в главе 6. Воды ГВФ щелочные – с pH до 9.46 (в сальзах таманского вулкана Гнилая), и только на одном вулкане в КТП и трех в ЮКП pH<7.

Минерализация ГВФ варьирует широко, но чаще всего лежит в диапазоне 8-16 г/л (рис. 2). Ее максимальные средние значения в КТП достигают 28.4 г/л, в СКП – 43.0 г/л, а в ЮКП – 84.3 г/л. Но здесь воды с минерализацией выше морской встречены только на 7 из 65 опробованных вулканов. В Южно-Нефтяном вулкане КТП минерализация вод крайне низка – 0.3 г/л. По данным разновременного опробования колебания величин минерализации вод на вулканах КТП и

ЮКП, как правило, не больше 10% (рис. 3). Столь же однообразен и тип минерализации ГВФ. В большинстве случаев среди анионов преобладает хлор, и лишь в 14 – гидрокарбо-

нат (Таблица 1). Количество Cl^- -иона в ГВФ КТП и ЮКП всегда прямо пропорционально их общей минерализации (рис. 4). Это согласуется с представлением, что в резервуарах грязевых вулканов седиментационные воды КТП и ЮКП с первоначально «морской» соленостью были разбавлены пресной водой соответственно в 3-5 и 1.5-3 раза.

Постоянство величины и типа минерализации указывает на питание ГВФ водой из одного резервуара, позволяя заключить, что грязевулканические каналы гидродинамически изолированы от других источников пластовых вод.

Таблица 1. Типы минерализации вод грязевых вулканов Кавказского региона

Провинции	число вулканов	тип минерализации				
		Cl/Na	$\text{Cl}-\text{HCO}_3/\text{Na}$	$\text{HCO}_3-\text{Cl}/\text{Na}$	$\text{HCO}_3-\text{Cl}/\text{Na}-\text{Ca}$	HCO_3/Na
КТП	28	13	10	4	1	
ЮКП	54	32	14	8		
СКП	5	3	1			1
Всего	87	48	25	12	1	1

В отличие от хлора, второй по значению анион в составе ГВФ – HCO_3^- -ион в КТП и СКП не связан с общей минерализацией никаким значимым трендом, а в ЮКП обнаруживает с ней противоположную – отрицательную корреляцию (см. рис. 4). Такое антибатное соотношение концентрации HCO_3^- и величины минерализации при взаимодействии «вода-порода» согласуется со сменой роста растворимости карбоната кальция с увеличением минерализации воды ее уменьшением из-за изменения электрических свойств раствора [Крайнов и др., 2004], что видно на известном «графике А. Н. Огильви». Вместе с этим нельзя исключить, что такая связь отражает еще и разное происхождение ионов Cl^- и HCO_3^- в ГВФ. Таким образом, химический состав вод грязевых вулканов Кавказского региона позволяет предполагать гетерогенность их солевой нагрузки.

Состав газов. Почти во всех грязевых вулканах Кавказского региона в спонтанно выделяющихся газах резко доминирует метан, (составляя 80-99% об., и лишь на Керчен-

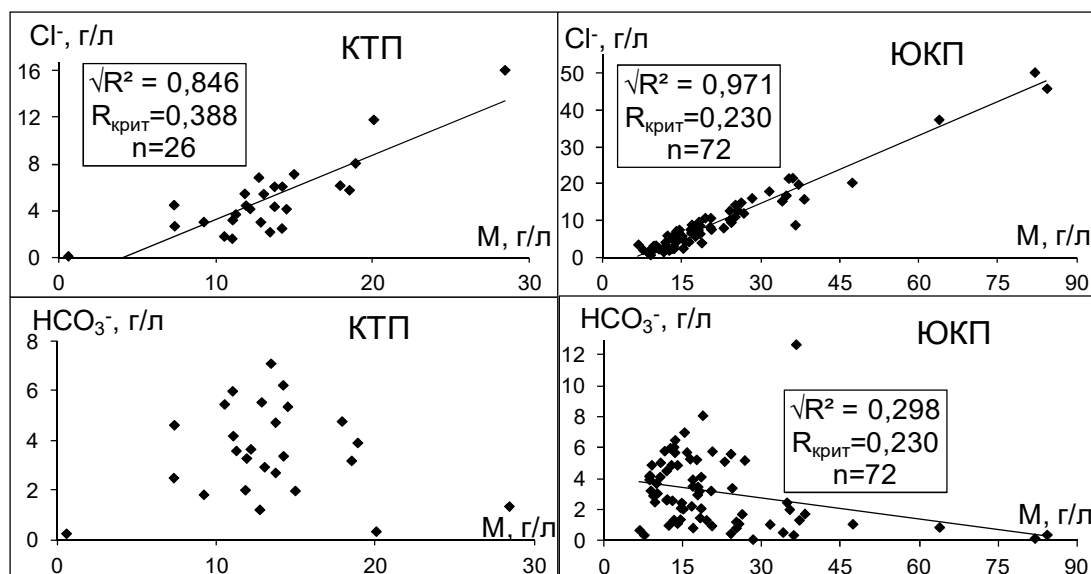


Рис. 4. Соотношения величин минерализации ГВФ Кавказа с концентрациями $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{HCO}_3^-]$. Прямые – линии значимых трендов.

ском полуострове иногда падая до 8.1 % об.). Кроме метана, в газах всех провинций присутствуют и тяжелые углеводороды. Их содержания, как правило, незначительны и обычно составляют около 0,01% об. В некоторых вулканах КТП и ЮКП содержания ТУ в газах повышены до 5% об., а в Кахетинской провинции достигают 9.9% об. (гв Полпой-Теби). В сальзах, содержащих ТУ, на поверхности наблюдаются пленки нефти.

Углекислота – обычно второй по значимости компонент газовой фазы. На Тарханском вулкане (северо-восток Керченского полуострова) ее содержание достигает 91.7% об., а на соседнем Булганакском – 68 % об. [Альбов, 1956; Лагунова, 1974]. Но обычно ее содержания варьируют от 0.02 до 22% об. В ГВФ Южно-Каспийской провинции концентрации углекислоты лежат в диапазоне (0.02-10.4)% об., а в Кахетии (1-11)% об. Средние содержания CO_2 во флюидах в КТП, ЮКП и СКП составляют 7.2, 5.3, 4.3% об., соответственно.

Воды сальз, из которых выделяются газы с высоким содержанием CO_2 , отличаются повышенными концентрациями HCO_3^- -иона. Поэтому его появление в растворе можно связать с составом сопутствующей газовой фазы в зависимости от конкретных соотношений в системе «вода-газ». Это подтверждается значимой положительной корреляцией концентрации HCO_3^- -иона и доли CO_2 в газах (рис. 5). Другая же (вероятно, меньшая) часть гидрокарбонат-иона может поступать в ГВФ в результате взаимодействия «вода-порода», подобно Cl, Br, Na и т.п.

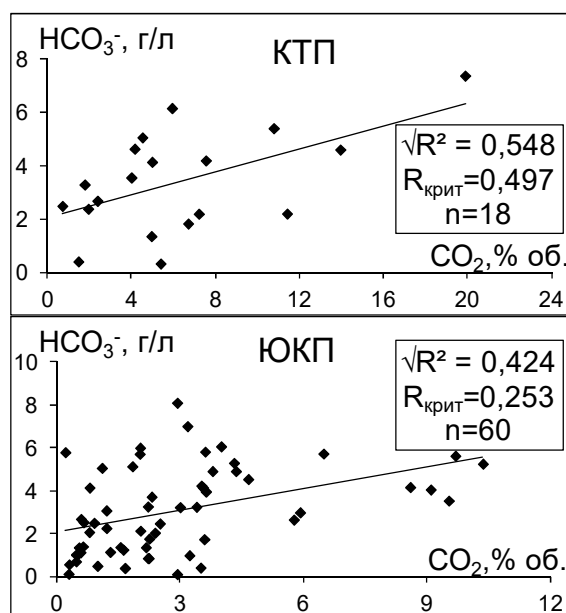


Рис. 5. Соотношение концентраций HCO_3^- в водах и CO_2 в газах ГВФ.

Азот в газах ГВФ обычно составляет от 0.3 до 5.0% об., достигая 19.2% об. лишь в вулкане Пховели (СКП). Содержание Не в газах – $(5.2-71) \times 10^{-4}\%$ об.

Состав газовой фазы ГВФ непостоянен и меняется как во времени, так и в пределах грязевулканической постройки. В целом же ее состав по химическому облику близок к составу попутных газов нефтяных месторождений, что отмечалось неоднократно (например, в [Алексеев и др., 1978] и др.).

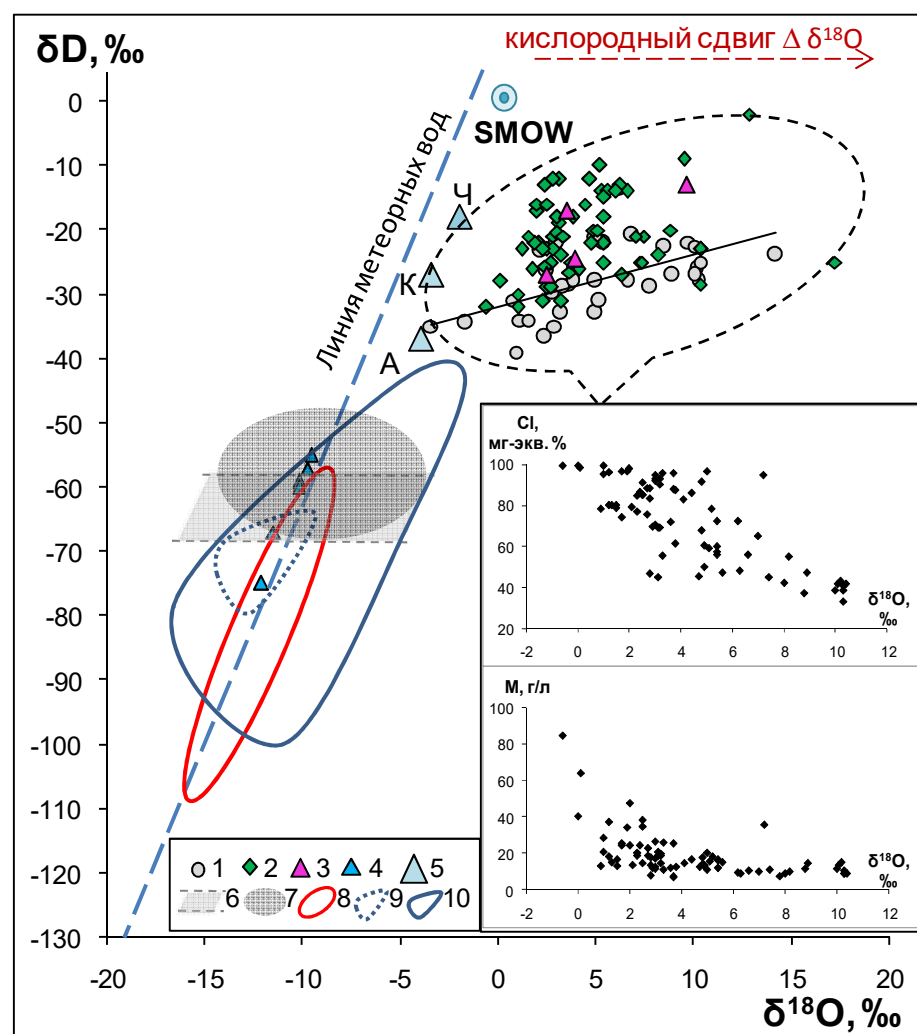
Глава 5. Изотопный состав ГВФ

Изотопный состав H_2O грязевулканических флюидов

Изотопный состав водорода и кислорода в водах грязевых вулканов Кавказского региона изучается уже на протяжении длительного времени [Ерохин, Титков, 1982; и др.]. Ранее было отмечено [Гулиев и др., 2004], что ГВФ Кавказского региона по изотопному составу H_2O сильно отличаются как от поверхностных, так и нефтяных вод, но очень похожи в разных провинциях. Еще резче отличаются ГВФ от углекислых минеральных вод

Северного Кавказа. Данные, полученные автором с коллегами за последние 10 лет, полностью подтверждают этот вывод.

На диаграмме δD – $\delta^{18}O$ (рис. 6) фигуративные точки ГВФ во всех провинциях значительно отклонены от линии атмосферных вод (соответствующей зависимости $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10\%$) в результате «изотопно-кислородного сдвига», который является признаком взаимодействия инфильтрационных поверхностных вод с горными породами при повышенных температурах [Craig, 1961]. Точка современной океанической воды (SMOW) на рис. 6 лежит выше облака фигуративных точек ГВФ и поэтому не может быть источником H_2O в этих флюидах. Выявленный же в КТП тренд пересекается с «линией Крэйга» гораздо выше областей как поверхностных вод атмосферного происхождения, так и близких к ним пла-



стовых вод НГ-месторождений Азово-Кубанского и Куринского бассейнов, так что ни те, ни другие тоже не могут быть таким источником. Поэтому «конечным членом» таманского тренда в КТП скорее всего нужно считать воды Азовского моря, к которым близки и воды Каспийского. Но еще ниже полей вод НГ-месторождений располагаются поля углекислых вод Большого Кавказа [Лаврушин, 2012; Дубинина, 2013], которые по изотопному составу и минерализации резко отличны от ГВФ.

Рис. 6. Изотопный состав H_2O в подземных флюидах Кавказского региона. Условные обозначения: 1-3 – ГВФ КТП (1), ЮКП (2) и СКП (3); 4 – пресные воды, 5 – моря (А - Азовское, К - Каспийское, Ч - Черное), 6-7 – пластовые воды НГ месторождений по [Селецкий, 1974, 1991]: диапазон δD в Азово-Кубанском бассейне (6), месторождение Нефтечала в ЮКП (7), 8-10 – поля фигуративных точек углекислых источников по [Селецкий, 1995, Лаврушин, 2012, Дубинина, 2013] Приэльбрусья (8), Западного Кавказа (9), скважин КМВ (10). Линией показан «таманский» тренд ($R = 0.565 > 0.35 = R_{\text{крит}}^{0.05}$, $n = 32$).

«Глинистые породы седиментационных бассейнов являются потенциальным источником воды, облегченной по дейтерию и утяжеленной по ^{18}O относительно SMOW»

[Селецкий, 1991, стр. 137]. Позже исследователи ГВФ Кавказского [Лаврушин и др., 2004; Дубинина, 2013] и некоторых других районов [Dahlamann, de Lange, 2003; Chen-Feng You et al., 2004] полагали, что обогащение вод ГВФ изотопом ^{18}O – результат взаимодействия подземных флюидов с глинистыми породами или дегидратации последних при перекристаллизации смектита в иллит при температурах $>100^\circ\text{C}$. Это согласуется с найденными связями между значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и концентрациями ионов Cl^- и HCO_3^- (рис. 6), которые указывают, что ГВФ с максимальными значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ содержат меньше хлора.

Тем не менее, проблему генезиса грязевулканических вод с ультра-высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ нельзя считать решенной. Теоретически, образование воды, обогащенной тяжелым изотопом ^{18}O до значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, установленных в ГВФ на Тамани (14.2‰) и в ЮКП (17.2‰), возможно при следующих условиях: 1) глинистые (по гранулометрии) толщи состоят преимущественно из морских аутигенных глинистых минералов ($\delta^{18}\text{O} \sim 25\text{‰}$) [Savin, Epstein, 1970], и 2) их дегидратация (или изотопный обмен в системе «вода–порода» происходят в изотопном равновесии между минералами и водой при температурах $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и фракционировании в системе вода-минерал с эффектом $\sim 12\text{--}15\text{‰}$ [Sheppard, Gilg, 1996]. Но глинистые толщи, состоящие преимущественно из продуктов физического выветривания (а не из аутигенных глинистых минералов), имеют более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, условие равновесия, судя по немногочисленным экспериментальным работам, не выполняется, и дегидратационная вода существенно обеднена тяжелым изотопом кислорода по отношению к равновесию [Clayton, Mayeda, 2009; Дубинина и др., 2012].

Высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для рассолов, залегающих в карбонатных коллекторах на глубинах $> 3\text{ км}$ [Sheppard, 1986] и высокотемпературных (300°C) гидротерм, дренирующих осадочные карбонаты [Arana, Panichi, 1974]. Соответственно, величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, установленные в кавказских ГВФ, можно было бы интер-

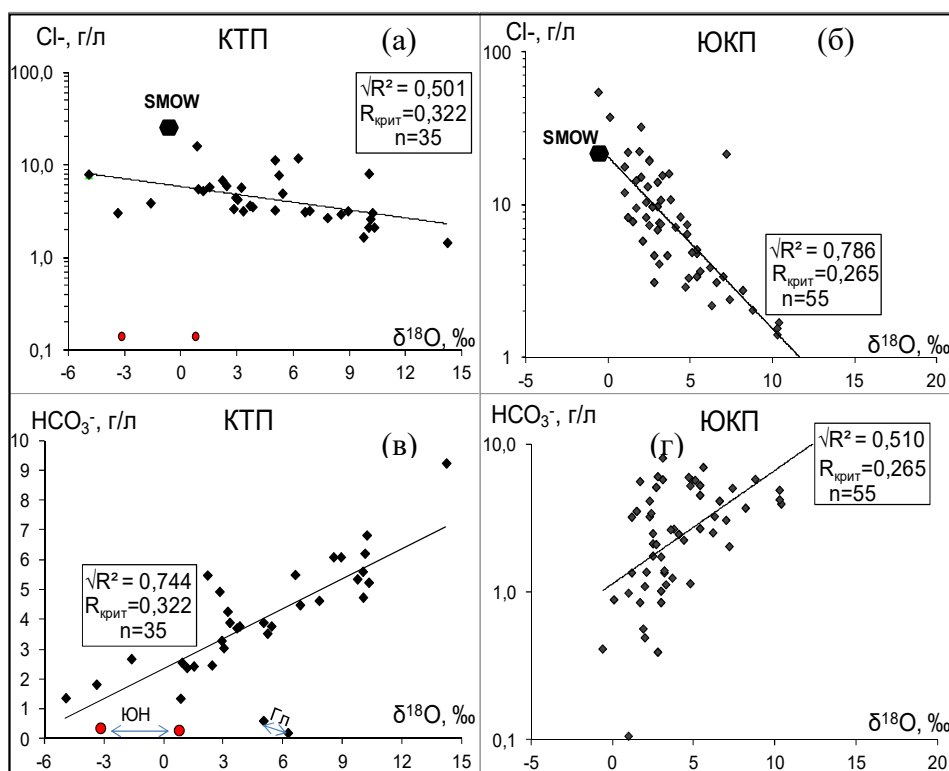


Рис. 7. Связь изотопного состава кислорода H_2O с содержаниями Cl^- (а, б) и HCO_3^- (в, г) в ГВФ КТП (а, в) и ЮКП (б, г).

ЮН – гв Южно-Нефтяной. Гл – гв Гладковский.

претировать как результат изотопного обмена флюидов с осадочными карбонатами, зале-

гающими на глубинах 4-5 км, что согласуется с присутствием в грязевулканической брекчии обломков мезозойских пород и данными по изотопному составу стронция в ГВФ Тамани [Буйкайте и др., 2014]. Однако в рамках этой гипотезы невозможно объяснить отрицательную корреляцию $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ с содержаниями хлора (рис. 7а,б), так как глубинные рассолы обычно отличаются высокой минерализацией.

Положительная корреляция величин $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов и концентраций в них HCO_3 -иона (см. рис. 7 в,г) поддерживает представление о генетической связи грязевого вулканизма с генерацией С-содержащих газов из-за распада ОВ в чехле молодых прогибов, глинистые толщи которого подвергаются еще и минеральным преобразованиям [Губкин, Федоров, 1938; Шатский, 1965.; Холодов, 2002, и др.].

Изотопный состав С-содержащих продуктов грязевого вулканизма

Изотопный состав углерода в газах ГВФ отличается чрезвычайно широкими вариациями (Таблица 2), что заведомо исключает их непосредственную связь с мантийным углеродом, характеризующимся очень узким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C} = (-6 \pm 2) \text{‰}$ [Галимов, 1968; Фор, 1989; Покровский, 2000; и др.].

Таблица 2. Изотопный состав углерода в продуктах грязевого вулканизма Кавказа
(экстремальные и средние значения $\delta^{13}\text{C}$, в скобках число измерений)

ГВ провинции Кавказа	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB			
	CH_4		CO_2	$\text{CaCO}_3(\text{глины})$
КТП	-72,5	-33,8	-21,8	+22,8
	-49,8 $\pm$ 3,0 (32)		+4,3 $\pm$ 4,0 (31)	
ЮКП	-61,6	-40,9	-27,6	+23,2
	-48,5 $\pm$ 1,3 (52)		-0,5 $\pm$ 4,0 (50)	
СКП	-23,4	-57,7	-19,2	+12,9
	-44,0 $\pm$ 4,8 (17)		-3,6 $\pm$ 4,2 (13)	

^{*)} TDIC (total dissolved inorganic carbon) – общий растворенный неорганический углерод

В соответствии с законами термодинамики в восстановленных формах углерода накапливается преимущественно изотоп ^{12}C , а в окисленных – ^{13}C [Галимов, 1970; Bottinga, 1969]. Поэтому сосуществующие в той или иной системе метан и углекислый газ в подавляющем большинстве случаев характеризуются очень сильным фракционированием изотопов углерода, хотя изотопное равновесие наблюдается редко. Не являются исключением и ГВФ Кавказского региона.

Средние значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ во всех провинциях практически совпадают и лежат в интервале -44.0...-49.8‰, указывающем на термокаталитическое происхождение метана в условиях, сходных с условиями генерации большинства промышленных месторождений природного газа. При этом он заметно изотопно легче, чем метан в углекислых газах Северного Кавказа, где в 9 пробах значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, согласно [Лаврушин, 2012, табл. 5.5], в среднем составляет -34.2 ‰.

Судя по литературным данным [Валяев и др., 1985], по составу углерода метан ГВФ идентичен метану УВ-залежей ЮКП. Значительно реже в грязевых вулканах встречается

метан с более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до -72.5%), который, по-видимому, образуется вблизи поверхности в ходе низкотемпературной микробиальной ферментации ОВ.

Свободная CO_2 и ее водорастворенные формы (TDIC) ГВФ характеризуются очень широкими вариациями $\delta^{13}\text{C}$, указывающими на два источника, которые могут быть условно обозначены как «тяжелый» и «легкий». «Тяжелая» углекислота ($\delta^{13}\text{C} > 10\%$), которая не встречена в углекислых источниках Северного Кавказа, вероятно, образуется вместе с метаном в результате термokatалитических и микробиальных превращений органического вещества. Считается [Фейзулаев и др., 2010; Milkov, 2011; и др.], что такая CO_2 образуется в верхах разреза. Происхождение С-содержащих газов становится яснее после изучения изотопный состав содержащегося в них гелия.

Изотопный состав гелия в газах ГВФ

Отношение $^3\text{He}/^4\text{He} = R$ в подземных флюидах варьирует от $\approx (2 \pm 1) \times 10^{-8}$ в древней коре материков до $\approx (1.2) \times 10^{-5}$ в «смокерах» срединно-океанических хребтов из-за смешения радиогенного гелия, образующегося в породах благодаря распаду U и Th, и первичного (с $R_{\text{ПЕРВ}} \approx 10^{-4}$), захваченного Землей при аккреции, а в атмосфере имеет промежуточное значение $\approx 1.4 \times 10^{-6}$ [Мамырин, Толстихин, 1981].

Из пород гелий постоянно «убегает» в омывающие их свободно циркулирующие флюиды, где его состав осредняется, становясь квазистационарной региональной меткой. При смешении с инфильтрационными водами, насыщенными воздухом, подземные флюиды контаминируются атмосферным гелием, и для правильной интерпретации измеренные значения R требуют поправки, особенно при $R_{\text{изм}} < R_{\text{А}}$.

В Кавказском регионе изотопный состав гелия изучается в ГИН РАН с конца 1980-х годов, и некоторые результаты этих работ используются в диссертации вместе с данными, опубликованными другими исследователями [Матвеева и др., 1979; и др.]. Всего в регионе проведено 422 измерения значений R в 262 пунктах опробования углеводородных и углекислых газов. Эти значения варьируют от 0.91×10^{-8} (в эманациях грязевого вулкана Чушка в КТП) до $\approx 0.80 \times 10^{-5}$ на участках $\text{N}_2\text{-Q}$ вулканизма в центральном сегменте Большого Кавказа [Поляк и др., 1995; и др.]. При этом повторно измеренные значения R в одних и тех же пунктах оказались одинаковыми. Это означает, что латеральные вариации R связаны не с флюктуациями изотопного состава гелия во времени, а отражают его региональные (тектонические) различия.

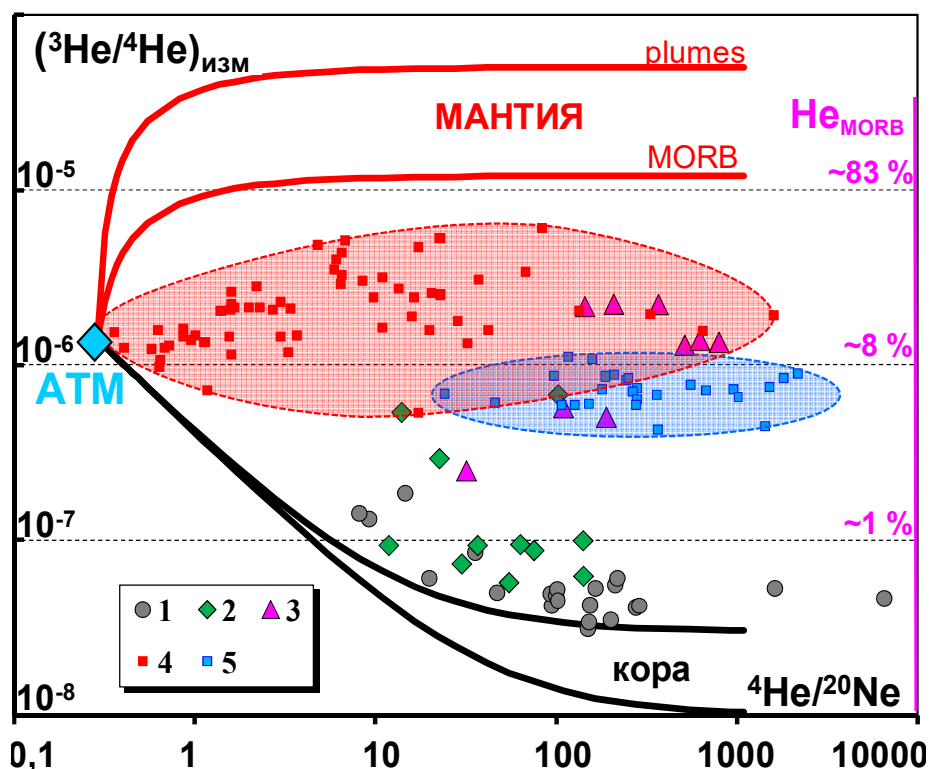
В Керченско-Таманской провинции значения R в 23 пробах ГВФ из 27 лежат в диапазоне $(2.8 \div 7.4) \times 10^{-8}$, а среднее равно 3.9×10^{-8} . Такая величина практически равна приписываемой каноническому радиогенному коровому гелию, хотя 4 пробы дали чуть более высокие значения $(9 \div 14) \times 10^{-8}$. Одно из них характеризует УВ газы без учета контаминации воздухом, а другие скорее всего связаны с локальным обогащением пород литием, поскольку $^6\text{Li} + n \rightarrow ^4\text{He} + ^3\text{H}$, $^3\text{H} \rightarrow \beta \rightarrow ^3\text{He}$ [Loosli et al., 1995; и др.].

В Южно-Каспийской провинции величина R в 38 пунктах варьирует в диапазоне $(2.8 \div 67.4) \times 10^{-8}$. Раньше для газов Азербайджана в литературе указывались только значения $R_{\text{изм}}$ без учета влияния на их величину контаминации флюидов воздухом с $R_{\text{АТМ}} \approx 1.4 \times 10^{-6}$. С такой поправкой анализ проб ГВФ, собранных нами в 2010 году только в 3 пунктах показал примесь мантийного гелия.

В газах Средне-Куринской провинции значения R еще выше. Поперек Средне-Куринской депрессии они меняются от 1.0×10^{-7} до «сверх-атмосферного» $\sim 2.2 \times 10^{-6} = 1.59 R_{\text{АТМ}}$. В образцах с $R > R_{\text{АТМ}}$ вклад мантийного гелия очевиден и достигает 18% общего количества He . Он может быть связан с базитовой интрузией, предполагаемой в СКП по геофизическим данным (см. Главу 3).

На источники гелия в подземных флюидах ясно указывает сопоставление измеренных значений R и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. На рис. 8 точки ГВФ КТП и большинства в ЮКП тяготеют к линиям смешения «атмосфера-кора». Но три точки из ЮКП (вулканы Ахтарма-Пашалы, Нефтечала-Южная и Дуздаг) лежат выше этих линий, указывая на смешение в таком He корового и мантийного вкладов. Еще выше расположены точки газов СКП, указывая на еще больший вклад мантийного He . Эти латеральные различия R указывают на отличия тектонической структуры и геодинамического режима районов грязевого вулканизма.

Рис. 8. Связь измеренных $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в газах Кавказского региона. Кривые на рисунках – линии смешения гелия из разных резервуаров по [Мамырин, Толстихин, 1981]: АТМ – атмосфера ($^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} \approx 0.3$), кора – ($^3\text{He}/^4\text{He} = (1-3) \times 10^{-8}$), MORB ($^3\text{He}/^4\text{He} \approx 1.2 \times 10^{-5}$), плюмы из нижней мантии – (plumes, $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 5 \times 10^{-5}$). 1-3 – газы ГВФ КТП (1), ЮКП (2), СКП (3); 4-5 – газы мегаантиклинория Большого Кавказа (осевая зона, 4) и района КМВ (5).



О генезисе же газов-носителей гелия говорит сопоставление в них изотопного состава He с его концентрацией. Разброс фигуративных точек на рис. 9 по вертикали отвечает представлению о смешении корового гелия с низким R и мантийного газа с высоким R и очень малой концентрацией He , оцениваемой в резервуаре MORB значением $97 \pm 30 \text{ ppm}$ [Marty, Tolstikhin, 1998]. Но рассеяние точек по горизонтали обусловлено другими причинами [Polyak, Tolstikhin et al., 2000]. Первая – фракционирование He в системе «газ–вода»

(смещение фигуративных точек вправо от теоретической кривой смешения MORB–кора отражает обогащение свободной газовой фазы плохо растворимым He, а влево – прошлую дегазацию подземных флюидов с преимущественной потерей He). Вторая же причина горизонтальной дисперсии точек на рис. 9 – изменение концентраций макрокомпонентов газовой фазы из-за их генерации или расхода в коре, при которых величина R не меняется.

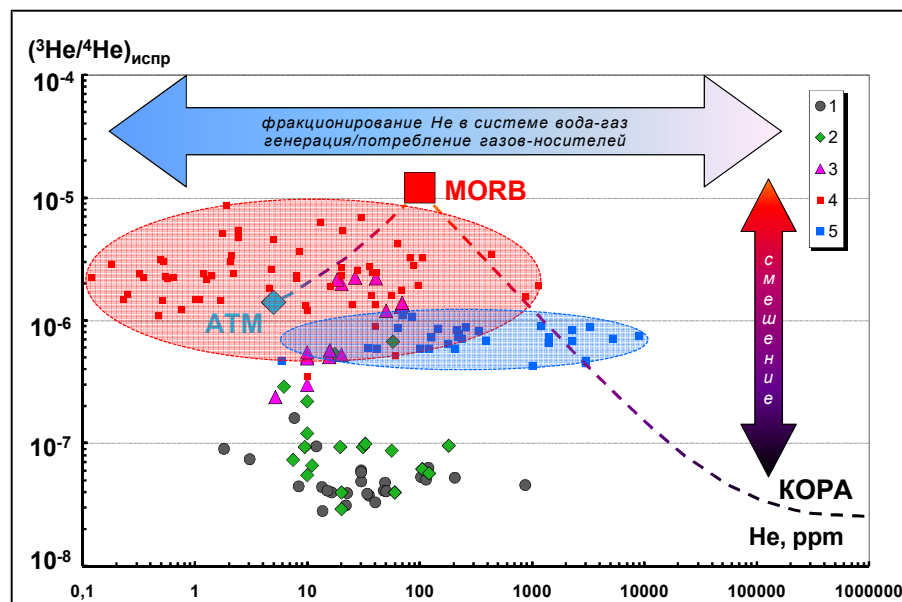


Рис. 9. Изотопный состав гелия и его концентрация в спонтанно выделяющихся газах ГВФ. Условные обозначения те же, что на рис.8. Пояснения в тексте).

Почти все фигуративные точки как метановых, так и углекислых газов лежат левее теоретической линии смешения «MORB–кора». При этом точки ГВФ и НГ-месторождений КТП и почти всех в ЮКП лежат в области радиогенных значений R, отражая коровый генезис метана. Точки же СКП находятся заметно выше, отражая, примесь мантийного He, характерную для углекислых газов. В последних, кроме их части из района КМВ, концентрация CO₂ избыточна по сравнению с отвечающей линии смешения. Судя по положению точек относительно этой линии, доля мантийного компонента в общем количестве CO₂, гораздо меньше 100% – не более 10%, а чаще менее. Но, хотя в углекислых газах значения R как экстремальные, так и средние обычно выше, чем в метановых, это отнюдь не доказывает мантийное происхождение самой CO₂.

Глава 6. Температурные характеристики ГВФ

Предполагается, что подъем флюидов из более или менее глубинных грязевулканических резервуаров формирует в очаге разгрузки термоаномалию. Температуры кавказских ГВФ на выходе лежат в диапазоне 9.0-30.3°C при T_{возд} 20-32°C. Они не отражают пластовые температуры, которые, задавшись глубиной, можно оценить по геотермическому градиенту. Последний в °C/км варьирует от 40 в КТП до 20-22 на севере ЮКП и 13-17 в ее Прикуринской области. Температуры же в грязевулканических резервуарах («базовые» температуры формирования ГВФ) оценивают эмпирическими «гидрохимическими геотермометрами». Это было сделано благодаря опробованию ГВФ в 2001 и 2009 гг. [Лаврушин и др., 2003; Киквадзе и др., 2014]. Оптимальными считались оценки Mg/Li-температур, применяемые для вод нефтегазоносных бассейнов. Сопоставлением данных, полученных на одной грязевулканической постройке, погрешность этих оценок определена в ±11°C. Их

абсолютные значения условны, но характеризуют региональные различия расчетных температур.

В Керченско-Таманской провинции $T_{Mg/Li}$ -оценки составили 18–137° при средней 77 °С, а полученные в разные годы отличаются не более, чем на 5–10°С. По этим данным и местным геотермическим градиентам, глубина формирования ГВФ в КТП вод оценена от 0.5 до 3.4 км, что близко к интервалу залегания майкопской свиты.

В Южно-Каспийской провинции в трех областях $T_{Mg/Li}$ -оценки варьируют от 5 до 116°С ($T_{cp} = 57.8^{\circ}C$, $n = 59$) (рис. 10). Вытекающие из них оценки глубин “корней” вулканов, $H_{Mg/Li}$, лежат в Апшеронской области в диапазоне от 2.3 до 3.5 км, в Шемахино-Гобустанской – от ~ 0.6 до 5.5 км, а в Прикуринской – от 0.3 до 3.7 км. С учетом погрешностей Mg/Li -оценок можно заключить, что в ЮКП грязевулканические резервуары лежат на глубинах ~1–5 км. В ЮКП и СКП “базовые” температуры выше на вулканах, располагающихся ближе к орогену Большого Кавказа, что кажется следствием более напряженной геотермической обстановки с приближением к альпийскому мегаантиклинорию.

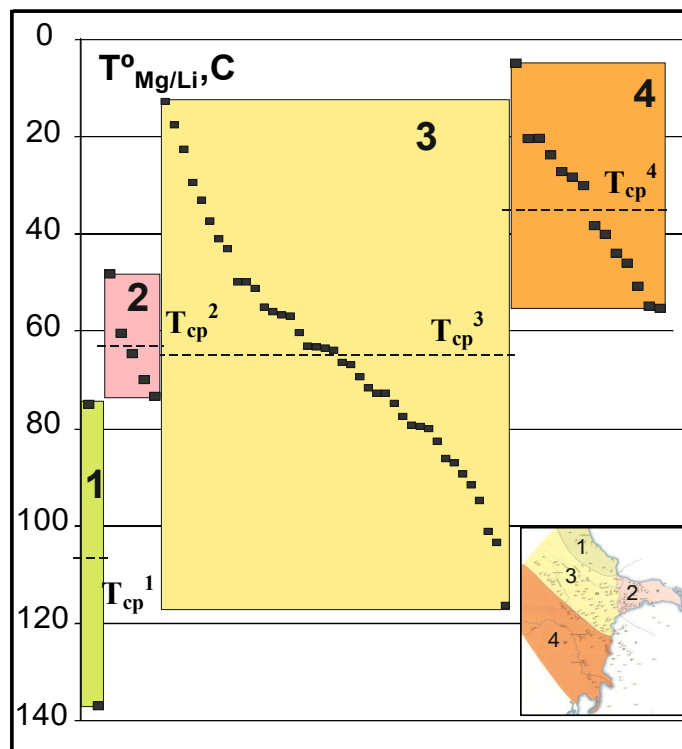


Рис. 10. Mg/Li -температуры в «нефтегеологических» областях ЮКП: Прикаспийской (1), Апшеронской (2), Шемахино-Гобустанской (3), Прикуринской (4).

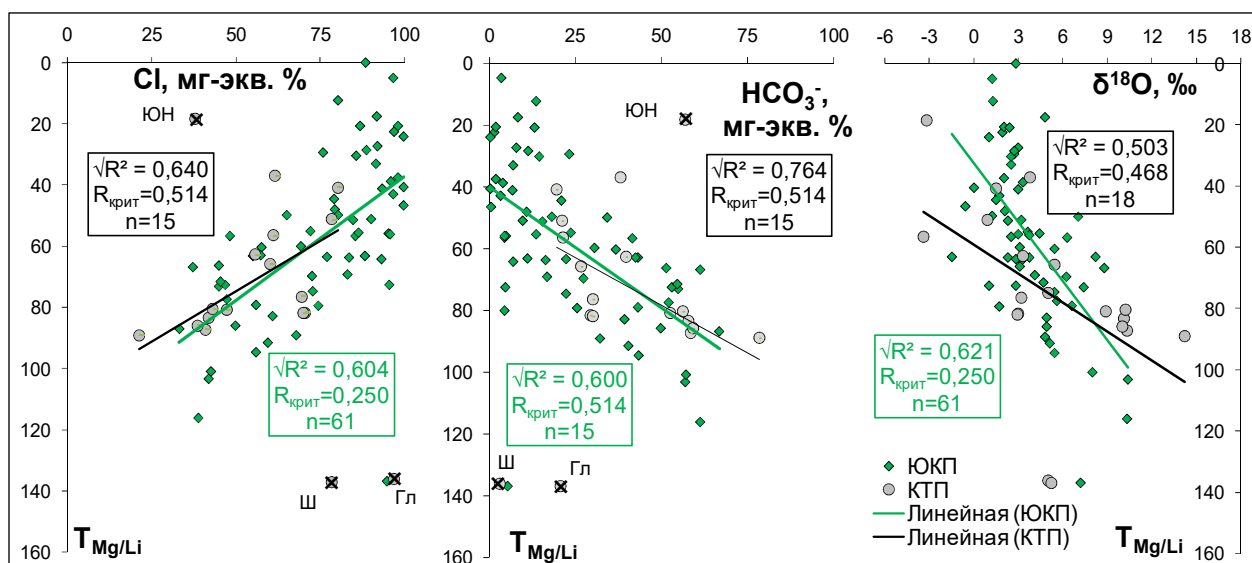


Рис.11. Связь содержаний Cl и HCO_3^- и значений $\delta^{18}O_{H_2O}$ в ГВФ с $T_{Mg/Li}$, °С. Крестиками отмечены аномальные точки (см. рис. 7), не учтенные при анализе данной выборки.

Сопоставление «базовых» температур ГВФ с их минерализацией и изотопным составом выявляет связь их геохимических и геотермических характеристик. С ростом зна-

чений $T_{Mg/Li}$, в ГВФ убывает концентрация Cl-иона, но растут содержание HCO_3^- -иона и величина $\delta^{18}O_{H_2O}$ (рис.11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение грязевулканических флюидов Кавказского региона выявило в них преобладание хлоридных вод Cl/Na типа (с долей Cl -иона >75 мг-экв.% и минерализацией более 24 г/л), характеризующих 48 из 87 опробованных вулканов. На остальных разгружаются воды Cl- HCO_3^- /Na, HCO_3^- -Cl/Na и HCO_3^- /Na типов с меньшей минерализацией, условно объединенные в группу «содовых вод». Установлено, что в ГВФ концентрации компонентов морского солевого комплекса (Cl^- , Br^- , Na^+ и т.п.), увеличиваются с ростом минерализации, тогда как содержание HCO_3^- в Южно-Каспийской провинции демонстрирует обратную тенденцию, а в Керченско-Таманской не проявляет значимого тренда. Последнее может быть следствием разнородности выборки из-за смены роста растворимости HCO_3^- в мало-минерализованных водах ее последующим уменьшением, давно отмеченным еще А.Н. Огильви. Но в обеих провинциях концентрация HCO_3^- растет с увеличением доли CO_2 в газах, указывая на гетерогенность солевой нагрузки ГВФ. Она представляет *1-е защищаемое положение*.

Определения изотопного состава водорода и кислорода в водной фазе ГВФ показали, что источники H_2O в них тоже гетерогенны, отличаясь, в первую очередь, условиями взаимодействия с вмещающими породами. «Содовые воды» характеризуются большими значениями δD и $\delta^{18}O$, чем «хлоридные». При этом значения $\delta^{18}O_{H_2O}$ антибатно коррелируют с концентрациями Cl^- и величинами общей минерализации, но симбатно с содержанием HCO_3^- (и «базовыми» Mg/Li-температурами), указывая на разноглубинные источники их водного питания. Такой вывод – *2-е защищаемое положение*.

Эти представления поддерживаются выявленными особенностями изотопного состава углерода в C-содержащих продуктах грязевого вулканизма. Сами эти продукты генетически связаны с трансформацией ОВ, рассеянного в породном матриксе. Средние значения $\delta^{13}C_{CH_4}$ во флюидах всех провинций практически совпадают и лежат в интервале -44.0 ... -49.8‰, типичном для термокаталитического метана. Свободная CO_2 и растворенный неорганический углерод в ГВФ характеризуются очень большими вариациями $\delta^{13}C$ (соответственно -27.6...+23.2‰ и -12.9...+37.3‰), указывающими на присутствие обогащенного ^{13}C компонента, связанного с преобразованием ОВ. Эти заключения образуют *3-е защищаемое положение*.

Выявленные геохимические характеристики ГВФ взаимосвязаны. Косвенные Mg/Li-оценки «базовых» температур грязевулканических резервуаров во всех трех провинциях увеличиваются с приближением к орогену Большого Кавказа, согласуясь как с гидрохимической зональностью региона, так и с его геотермической зональностью, выявленной ранее прямыми термометрическими измерениями [С. Алиев, 1985]. Отношение $^3He/^4He$ в

ГВФ отражает региональные особенности геодинамического режима, варьируя от «канонического корового» уровня ($\sim 2 \times 10^{-8}$) в Керченско-Таманской провинции до «сверхатмосферного» значения 2.2×10^{-6} , указывающего на явную примесь мантийного He в Средне-Куринской впадине. Эти согласованные тенденции объединяются в 4-е *защищаемое положение*.

Таким образом, проведенное комплексное исследование грязевулканических флюидов Кавказского региона содержит новую информацию об этих интереснейших природных объектах и указывает на тесную связь их разносторонних характеристик.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в изданиях, индексируемых в системе WoS и/или рекомендуемых ВАК

1. 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 полезн. иск., 2014, № 6. С. 525-538.
2. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Pokrovskii B.G., Polyak B.G. Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // Geofluids, 2010. V. 10. P. 486-496.
3. Костенко (Киквадзе) О.Е., Лаврушин В.Ю. Первые определения $\delta^{13}\text{C}$ в метане углекислых источников Приэльбрусья // Доклады РАН, 2005. Т. 404. №1. С. 100-104.
4. Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Таманского полуострова (Россия) // Литология и полезн. иск., 2014, № 4. С. 52-59.
5. Бычков А.Ю., Костенко (Киквадзе) О.Е., Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н. Физико-химическая модель формирования изотопного состава карбонатных травертинов источника Тохана (Приэльбрусье, Северный Кавказ) // Геохимия, 2007. № 3. С. 269-281.
6. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад. А., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые, 2015. № 1. С. 1-27.
7. Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н., Киквадзе О.Е. Травертины Северного Кавказа // Литология и полезн. иск., 2006. № 2. С. 154-182.
8. Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Ингуаджиато С., Киквадзе О.Е. Изотопы гелия в газах минеральных вод Западного Кавказа // Литология и полезн. иск., 2011, № 6. С. 555-567.
9. Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Киквадзе О.Е., Иоффе А.И. Изотопы гелия в подземных флюидах Кавказского региона // Мониторинг (наука и технологии), №1 (10), 2012. С. 28-42.

Тезисы докладов и материалы конференций

10. Киквадзе О.Е. О формировании минерализации водных флюидов грязевых вулканов Кавказского региона // Эволюция осадочных процессов в истории земли (Материалы VIII Всероссийского литологического совещания, 27-30 октября, 2015г). Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Т. II, С. 213-216.
11. Kikvadze O.E. (2009) Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // The 10-th International of Gas Geochemistry (Cluj-Napoca, Romania, 14-21 Sept. 2009), vol. of abstr. P. 54-55.

12. Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Происхождение газов грязевых вулканов западного и центрального Кавказа по He-C изотопным данным // XIX Симп. по геохимии изотопов им. акад. А.П.Виноградова (16-18 ноября 2010 г., Москва), ГЕОХИ РАН. С. 154-157.
13. Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Происхождение изотопно-тяжелой углекислоты в грязевулканических системах Тамани // «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды...» (М-лы Всероссийской конф., 18-22 октября 2010 г., Москва), ОНЗ РАН–ИПНГ РАН–ГИН РАН–ВСЕГЕИ, М.:ГЕОС, 2010. С. 212-215.
14. Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. Флюктуации отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в подземных флюидах по глубине и во времени // XX Симп. по геохимии изотопов им. акад. А.П.Виноградова (12-14 ноября 2013 г. Москва), ГЕОХИ РАН. С. 174-178.
15. Костенко (Киквадзе) О.Е., Лаврушин В.Ю. Метан в углекислых газах Приэльбрусья (Северный Кавказ) // «Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии» (Труды международной конференции, посвященной 75-летию юбилею гидрогеохимии). Томск, Изд-во научнотехнической литературы, 2004. С. 166-170.
16. Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С., Костенко (Киквадзе) О.Е. Углекислые воды Северного Кавказа: происхождение и условия формирования // Проблемы гидрогеологии XXI века: наука и образование, М.:РУДН, 2003. С. 431-443.
17. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Ингуаджиато С., Киквадзе О.Е. Новые данные об изотопном составе He, C_{CO2}, Ar и N₂ в газах центрального и западного Кавказа // XIX Симп. по геохимии изотопов им. акад. А.П.Виноградова (16-18 ноября 2010 г., Москва), ГЕОХИ РАН. С. 206-210.
18. Лаврушин В.Ю., Киквадзе О.Е., Покровский Б.Г., Алиев А.А., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Кавказского региона: геохимические особенности и условия формирования // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2011. № 57. С. 217-221.
19. Поляк Б.Г., Киквадзе О.Е. Устойчивость отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в подземных флюидах по глубине и во времени // Глубинное строение, геодинамика, тепловое поле Земли, интерпретация геофизических полей (VII научные чтения памяти Ю.П. Булашевича, Екатеринбург. 8-13 сентября 2013 г.). Екатеринбург, НИСО УрО РАН. 2013. С. 227-229.
20. Буякайте М.И., Покровский Б.Г., Лаврушин В.Ю., Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Кавказа // XX Симп. по геохимии изотопов им. акад. А.П.Виноградова (тез. докл.), 12-14 ноября 2013, ГЕОХИ РАН. С. 68-71.