

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт Российской академии наук

На правах рукописи

Киквадзе Ольга Евгеньевна

**ГЕОХИМИЯ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ
КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель –
доктор геолого-минералогических наук
Б.Г. ПОЛЯК
Консультант –
доктор геолого-минералогических наук
В.Ю. ЛАВРУШИН

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.....	10
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	18
2.1. Районы исследований.....	18
2.2. Методика исследований.....	24
2.2.1. Полевые исследования.....	24
2.2.2. Лабораторные исследования.....	27
ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕГИОНА.....	32
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГВФ.....	42
4.1. Керченско-Таманская провинция.....	45
4.1.1. Минерализация флюидов.....	45
4.1.2. Состав газовой фазы.....	52
4.2. Южно-Каспийская (Азербайджанская) провинция.....	59
4.2.1. Минерализация флюидов.....	59
4.2.2. Состав газовой фазы.....	68
4.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район).....	70
4.3.1. Минерализация флюидов.....	71
4.3.2. Состав газовой фазы.....	73
4.4. Общие черты и региональные особенности состава ГВФ.....	75
4.4.1. Минерализация флюидов.....	76
4.4.2. Состав газовой фазы.....	81
ГЛАВА 5. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ГВФ.....	84
5.1. Изотопный состав H ₂ O	84
5.1.1. Керченско-Таманская провинция.....	87
5.1.2. Южно-Каспийская (Азербайджанская) провинция.....	93
5.1.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район).....	99
5.1.4. Общие черты и региональные особенности состава H ₂ O.....	100

5.2. Изотопный состав С-содержащих продуктов грязевого вулканизма.....	108
5.2.1. Керченско-Таманская провинция.....	110
5.2.2. Южно–Каспийская провинция.....	116
5.2.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район).....	120
5.2.4 Общие черты изотопного состава углерода флюидов.....	122
5.3. Изотопный состав гелия в газах ГВФ.....	125
ГЛАВА 6. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГВФ.....	134
6.1. Поверхностные и «базовые» температуры.....	134
6.2. Температуры резервуаров и изотопно-геохимическая специфика ГВФ.....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146
ЛИТЕРАТУРА.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Координаты пунктов опробования.....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Химический состав водной фазы ГВФ Кавказского региона (частные значения).....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Химический состав газов грязевых вулканов Кавказского региона (частные значения).....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Концентрации и изотопный состав He, Ne и Ar в газах грязевых вулканов Кавказского региона (частные значения).....	178
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Температурные характеристики грязевулканических вод Кавказского региона.....	181

ВВЕДЕНИЕ

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 грязе-вулканические флюиды (далее ГВФ). Поэтому известный исследователь Кавказа Д.В. Голубятников, где это явление широко распространено, пионер термометрии нефтяных скважин метко назвал грязевой вулкан «бесплатной разведочной буровой», поскольку выносимые на поверхность продукты грязевого вулканизма дают информацию о вещественном составе недр.

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 С-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 Ne в ГВФ;
- 4) рассчитанные по особенностям минерализации вод «базовые» температуры ГВФ растут: а) с увеличением в воде концентрации HCO_3^- , б) уменьшением в

ней концентрации Cl, в) обогащением H₂O изотопом ¹⁸O и г) обогащением растворенного неорганического углерода изотопом ¹³C, 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 пластовых вод нефтегазовых месторождений Кавказа.

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 водопроявлениях 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 “CO₂(газ)–HCO₃” 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 отбравшихся на ряде объектов повторно и с большей детальностью, и их анализов как апробированными традиционными, так 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 термокаталитического 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, характеризующихся 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.Виноградова (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 диссертаци-

ей 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. Vasiciu, Babes Bolyai University, Romania) за возможность присутствия на конференции.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Грязевой вулканизм – интереснейшее геологическое явление, широко распространенное как на суше, так и в морских бассейнах (рис. 1.1). Они давно привлекают внимание самых разных исследователей. Ему в той или иной мере посвятили свои работы Г.В. Абих, Ад.А. Алиев, Б.М. Валяев, В.Н. Вебер, Д.В. Голубятников, И.М. Губкин, К.П. Калицкий, С.А. Ковалевский, П.Н. Кропоткин, Н.С.

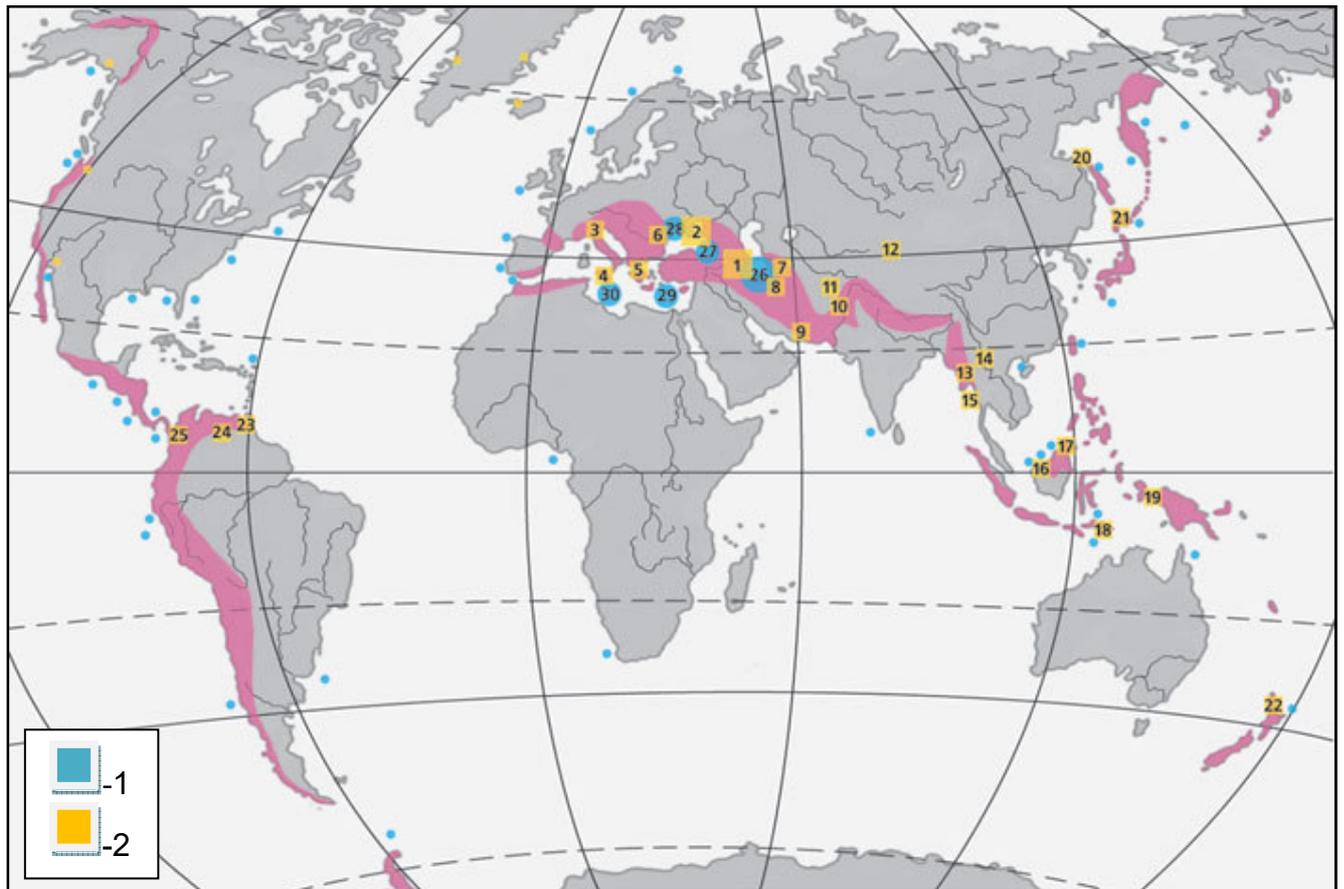


Рис. 1.1. Районы грязевого вулканизма наземные (1) и подводные (2) по В.Н. Холодову [2001]: 1 - Апшеронский п-ов, Юго-Западный Гобустан, Нижнекуринская впадина; 2 - Керченский п-ов и Таманский п-ов; 3 - Северная Италия; 4 - о. Сицилия; 5 - побережье Албании; 6 - Румыния; 7 - Западно-Туркменская впадина; 8 - Гогранское побережье Ирана; 9 - Макранское побережье Ирана и Пакистан; 10 - районы Белуджистана и Пинджаба в Пакистане; 11 - провинции Ассам и Восточный Пенджаб в Индии; 12 - Джунгария (КНР); 13 - остров Западной Бирмы; 14 - среднее течение р. Ираведи (Бирма); 15 - Андаманские о-ва; 16-17 - о. Калимантан (Малазия); 18 - о. Тимор (Индонезия); 19 - о. Новая Гвинея (Индонезия); 20 - о. Сахалин (Россия); 21 - о. Хокайдо (Япония); 22 - о. Северный (Новая Зеландия); 23 - о. Тринидад (Тринидад и Тобаго); 24 - Венесуэла; 25 - Северная Колумбия.

Шатский, В.Н. Холодов, Е.Ф. Шнюков, А.А. Якубов и многие другие авторы. В их публикациях приводилось множество определений грязевого вулканизма, интерпретировавшегося как следствие тектонических процессов, а непосредственными его причинами считались уплотнение водонасыщенных глинистых толщ, генерация углеводородов, магматизм, землетрясения, а также некоторые экзогенные явления, такие как обвалы и биохимические процессы, например генерация болотного газа [Назаров, 1955; Калинин, 1968].

Термин «грязевой вулкан» (нем. *müdevulkan*) появился в 60-х годах XIX века в работах выдающихся отечественных геологов, членов Российской Академии наук Г.В. Аби́ха (1806-1886), посвятившего 43 года жизни геологическим исследованиям Кавказа, и Г.П. Гельмерсена (1803-1885), обследовавшего в 1864 г. Керченский и Таманский полуострова. В русскоязычной геологической литературе для проявлений грязевого вулканизма использовались и такие определения, как грязевой ключ, пекло, плевака, псевдовулкан, вулканитос и т.д. В начале XX века Э. Штебер предложил для грязевых вулканов название «вулканоид» [1913], чтобы отличать их от лавовых, выводящих на поверхность Земли магматические расплавы и называемых вулканами еще с античных времен. Этот термин, однако, не стал общеупотребительным, и сегодня исследователи, имея в виду данное явление, пользуются словосочетанием «грязевой вулкан» (ниже кое-где для краткости «ГВ»).

Само это понятие не имеет жесткого определения, и его формулировки отличаются даже у одного и того же автора. Например, Я.В. Гаврилов в одном месте пишет, что *«грязевыми вулканами называются холмы, которые обычно в форме усеченного конуса поднимаются над окружающей местностью на высоту до 400 м и которые ... представляют собой накопления на поверхности земли или на дне моря сопочного материала...»*, а в другом, что *«...грязевая сопка представляет собой небольшие углубления, выложенные грязью и наполненные жидкой грязью, булькающей от выделяющегося газа. Когда грязь имеет густую консистенцию, то грязевая сопка принимает вид не углубления, а небольшого конуса,*

из вершины которого в ничтожных количествах выделяется газ и грязь» (цит. по [Шнюков и др., 1971, стр. 7].

Грязевулканическая постройка – тело грязевого вулкана, наблюдаемое на поверхности земли или дне моря. Это тело обычно имеет вид полого, часто усеченного конуса, сложенного сопочной брекчией нескольких генераций. Размеры грязевых вулканов изменяются в широких пределах, составляя в диаметре основания от первых сотен метров до ~10 км. По сравнению с этим их высота относительно невелика и даже у самых крупных редко превышает 300 м; поэтому крутизна склонов грязевых вулканов не более первых градусов. У вулканов центрального типа обычно наблюдается хорошо оформленный кратер поперечником от десятков до сотен метров. Как и в кратере, на внешних склонах вулкана часто встречаются мелкие выходы жидких и газовых компонентов, которые называют сальзами и грифонами. В вертикальном разрезе грязевого вулкана выделяются три элемента: сама грязевулканическая постройка, питающий (подводящий) канал, область «корней вулкана», или его резервуара (рис. 1.2).

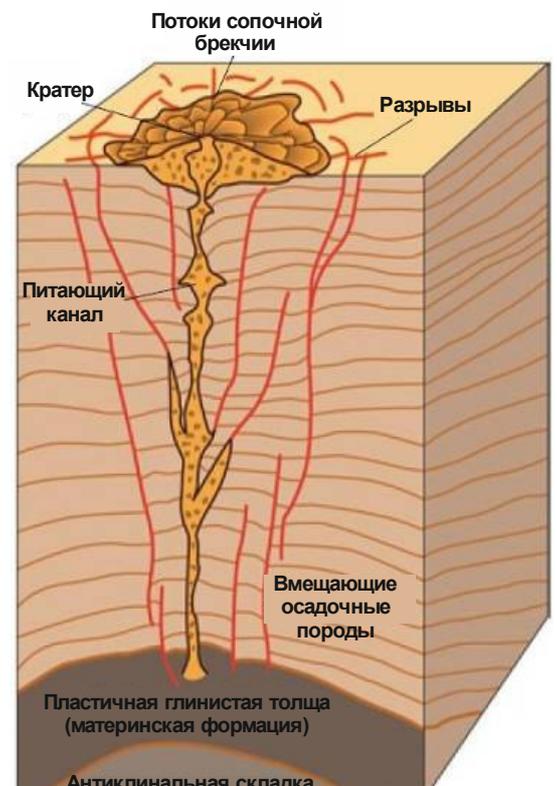


Рис. 1.2. Схема строения грязевого вулкана [Лимонов, 2004].

По мнению украинских исследователей, «группу грязевых вулканов, расположенных в пределах одной положительной геологической структуры, следует рассматривать как единый грязевулканический очаг... Современные грязевые вулканы представляют собой лишь верхнюю часть сложной многоярусной постройки, а нижние сложены ископаемой сопочной брекчией. Вся масса сопочной брекчии, извергнутая грязевулканическим очагом, и составляет современное (и ископаемое) сопочное поле» [Шнюков и др., 1971, там же].

Многие исследователи (И.М. Губкин, С.Ф. Федоров, В.И. Холодов, А.А. Якубов, Ад.А. Алиев, М.К. Калинин, Н.О. Назаров и др.) предлагали различные классификации грязевых вулканов (по размерам, морфологии, характеру извержений и пр.), которые основывались только на их внешних признаках, не отражая внутреннюю сущность грязевулканического процесса. Универсальной общепринятой классификации проявлений грязевого вулканизма нет, но по их положению в геологическом разрезе Р.Р. Рахманов [2010] предложил их подразделение на современные (действующие), погребенные (перекрытые пост-вулканическими осадками) и ископаемые (обнаженные на поверхности денудацией перекрывших их отложений). Прослои грязевулканических брекчий этот автор описал в акчагыльских (N_2^2ak) и ниже- и средне-апшеронских (Q_{1ap}) отложениях Куринской депрессии. Он выделил как четвертую разновидность еще и *«интрузивные вулканы, внедрившиеся в осадочную толщу»* [там же, стр. 58], но это определение представляется неудачным терминологически и неопределенным по времени формирования таких проявлений.

Корни грязевых вулканов Азербайджана лежат большей частью в меловых и палеоген-миоценовых отложениях [Гаджиев, Багирова, 2010]. Сейсмопрофилирование Южно-Каспийской впадины выявило в ней хроностратиграфические разделы. В северной части впадины корни вулканов прослеживаются в эоцен-палеоценовых толщах и глубже, вплоть до юрских образований и по новейшим данным проникают до поверхности кристаллического фундамента [Исмаил-заде и др., 2004].

По оценкам В. И. Холодова [2002, 2012], на нашей планете насчитывается более 1700 надводных и подводных грязевулканических построек. Другие исследователи приводят иные оценки, которые иногда достигают нескольких тысяч [Лимонов, 2004]. Столь высокие цифры кажутся преувеличенными из-за того, что далеко не каждый выход на поверхность Земли газо-водных флюидов и глинистой пульпы представляет индивидуальный «грязевой вулкан», питающийся из отдельного резервуара.

Проявления грязевого вулканизма редко бывают одиночными и, как правило, группируются 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 (рис. 1.1). 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.

Самая крупная из грязевулканических провинций по размерам и по количеству построек располагается на юго-востоке Кавказского региона, в пределах Азербайджана. Согласно оценкам Ад.А. Алиева [2006], здесь насчитывается более 400 вулканов, из которых более 200 – подводные в акватории Южного Каспия, и находятся самые большие грязевые вулканы, достигающие в высоту ~ 400 м. Особенно крупных размеров достигают грязевые вулканы Алятской гряды – Айрантекян, Большой Кянизадаг, Дашгиль (рис. 1.3), Котурдаг, Каракюре, Солахай, Тоурогай и др. [Холодов, 2006].

Как правило, грязевые вулканы приурочены к крупным антиклинальным структурам и располагаются в сводовых частях локальных складок и узлах пересечения тектонических нарушений [Якубов и др., 1980]. Обязательным условием зарождения таких вулканов в районах развития мощных осадочных толщ, обладающих большим углеводородным потенциалом, считается [Федоров, 1939; Kopf, 2002; Холодов, 2012; и др.] наличие в геологическом разрезе диапировых складок. Кроме этих складок, в недрах необходимо существование зон с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Предполагается [Холодов, 2002; Гулиев, 2010; Калинин, 1964; и др.], что погружение структур приводит к уплотнению терригенных толщ и отжатию из них физически связанных вод в пористо-проницаемые слои, повышая гидростатическое давление в ядрах складок. Там, по мере поступления новых порций флюида, давление возрастает, достигая аномаль-

но высоких значений. При тектонической раздробленности, обеспечивающей вертикальную проницаемость водоупорных слоев, формирование АВПД служит предпосылкой развития грязевого вулканизма.



Рис. 1.3. Грязевой вулкан Дашгиль (Азербайджан). Фото О.Е. Киквадзе.

В данной диссертации, посвященной геохимии грязевулканических флюидов, физические аспекты грязевого вулканизма, представляющие собой другое столь же важное направление его исследований, не рассматриваются. Но поскольку районы проявления грязевого вулканизма часто соседствуют с областями новейшей магматической активности, проблема ее участия в формировании и генезисе ГВФ грязевулканических систем обсуждается до сих пор. «Лавовые» вулканы по составу продуктов принципиально отличаются от грязевых, а по размерам на порядок величины превосходят даже самые крупные их постройки. Сальзы же грязевых вулканов внешне очень похожи на гораздо более горячие грязевые котлы, создаваемые на лавовых вулканах фумарольно-сульфатарной активностью, но отличаются от последних, кроме температуры, еще и химизмом флюидов и минеральных взвесей. Поэтому большинством исследователей эти системы свя-

зываются с осадочным циклом преобразования органического и минерального вещества, а также литостатическим уплотнением глинистых толщ [Шатский, 1965; Губкин и Федоров, 1938; Шнюков, 1971; Холодов, 2002].

Наряду с этими существуют и иные представления о природе грязевого вулканизма. Из-за некоторого внешнего сходства проявлений грязевого и «магматического» вулканизма и приуроченности того и другого к тектонически мобильным поясам еще Г.В. Абихом был поставлен вопрос о связи грязевых вулканов с глубинным магматизмом и возможном участии его эманаций в формировании грязевулканических флюидов, поддержанный позже сторонниками абиогенного генезиса месторождений УВ – С.А. Ковалевским, П.Н. Кропоткиным, Б.М. Валяевым, А.Н. Дмитриевским и др. Однако, по мере развития нефтяной геологии шире распространилась другая точка зрения, сторонники которой, вслед за Д.В. Голубятниковым, И.М. Губкиным, К.П. Калицким, Н.С. Шатским, В.Н. Холодовым, Е.Ф. Шнюковым и их единомышленниками, стали связывать грязевой вулканизм с присутствием в недрах скоплений углеводородов и физико-химическими процессами, протекающими в разрезе осадочных бассейнов. Тем не менее, попытки увязать грязевой вулканизм (а также месторождения углеводородов, по крайней мере, некоторые) с магматогенными процессами продолжают и в наше время (см., напр. [*«Генезис углеводородных...»*, 2006] и др.).

Поэтому при изучении грязевых вулканов особый интерес вызывает поиск магматогенной (мантийной, ювенильной) компоненты в составе флюидов, разгружающихся через эти аппараты. Проблема ювенильности подземных флюидов (см. ее обзор в [Кононов, Поляк, 1982]) – одна из самых давних и дискуссионных в науках о Земле из-за отсутствия однозначных критериев такого происхождения присутствующих в коре практически всех элементов, кроме гелия. С этой целью в диссертационной работе обсуждаются различные геохимические материалы по грязевулканическим флюидам Кавказского региона [Гуляева, 1939; Сулин, 1939; Ходькова и др., 1970; Альбов, 1956; Лагунова, Гемп, 1978; Шнюков и др., 1986], в том числе и изотопные данные — по водороду и кислороду воды [Есиков, 1995, Лаврушин и др., 2003], углероду в С-содержащих компонентах ГВФ [Гемп и др.,

1970; Гемп и др., 1978; Валяев и др., 1985] и присутствующему в этих флюидах гелию, который, как известно, представляет собой единственный однозначный индикатор присутствия в подземных флюидах дериватов мантии [Мамырин, Толстихин, 1981; и др.].

До изучения в грязевулканических флюидах отношения концентраций легкого и тяжелого изотопов гелия $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ многими вслед за Г.В. Абихом и С.А. Ковалевским предполагалось, как уже отмечено выше, что эти флюиды связаны с дегазацией мантии или, во всяком случае, глубоких горизонтов коры – по выражению Б.М. Валяева, “подчехольных”. Но исследования изотопного состава гелия в газах грязевых вулканов Тамани еще в 1960-1970-х годах и позднее [Матвеева и др., 1978, Лаврушин и др., 1996; Поляк и др., 1996] показали несостоятельность таких представлений.

Судя по геофизическим данным, глубина заложения “корней” вулканов в Южно-Каспийской впадине, где мощность осадочного чехла превышает 20–25 км, может достигать 8–9 км [Якубов и др., 1980; Рахманов, 1987; Гулиев и др., 1988; «Геология...», 2008]. Поэтому исследование продуктов грязевого вулканизма дает представление о геохимических особенностях флюидных систем, не вскрытых скважинами. Наряду с газовой фазой через грязевулканические каналы происходит разгрузка заметных объемов воды и более или менее разжиженной глинистой пульпы. Но механизмы формирования этой пульпы на больших глубинах и степень гидродинамической изолированности грязевулканических каналов от водоносных комплексов в верхней части разреза все еще остаются не выясненными.

Исследование водной фазы грязевулканических флюидов позволяет получить представление о температурах и возможных механизмах их формирования с помощью гидрохимических геотермометров. В данной работе мы проанализировали взаимоотношения изотопного состава D, O, C и He в ГВФ с их другими характеристиками в разных провинциях Кавказского региона – Керченско-Таманской, Южно-Каспийской и Средне-Куринской (Кахетинском районе).

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основу работы составили данные о составе подземных флюидов, разгружающихся в грязевых вулканах Кавказского региона, собранные автором вместе с коллегами в полевых сезонах 2001, 2009, 2010, 2012 и 2013 гг. и частично опубликованные в работах [Киквадзе и др., 2010., 2014; Kikvadze et al., 2010; Лаврушин и др., 1996, 2003, 2005, 2011, 2015; Поляк и др., 2011, 2012; Буякайте..., Киквадзе, 2014]. К ним для полноты картины добавлены материалы изучения тех же объектов, имеющиеся в литературе [Гемп, Лагунова, 1978; Гемп и др., 1979; Лагунова, 1974; Лагунова, Гемп, 1978; Матвеева и др., 1978., Селецкий, 1991; Якубов и др., 1980; Буачидзе, Мхеидзе, 1989; Альбов, 1956; Валяев и др., 1985; Войтов, 2001; Алексеев и др., 1978].

2.1. Районы исследований

В Кавказском сегменте Альпийско-Гималайского подвижного пояса известно три грязевулканических провинции: Керченско-Таманская (КТП) на территории России, Южно-Каспийская (ЮКП) в Азербайджане и Средне-Куринская (СКП, или Кахетинский район) в Восточной Грузии. Предполагалось, что комплексный анализ геохимических характеристик грязевулканических флюидов поможет выявить их региональные особенности и общие черты, оценить РТ-условия в питающих резервуарах грязевых вулканов и уточнить происхождение их продуктов и в первую очередь газовой и жидкой фаз грязевулканических флюидов. В процессе работ были обследованы и другие участки Кавказского региона – западный и центральный сегменты Большого Кавказа, в газах которых доминирует углекислота, и некоторые собранные там данные были привлечены в работе (в Главе 5) для сравнительного анализа. Районы исследований показаны на рис 2.1.1.

Всего нами было обследовано 21 грязевой вулкан на Тамани и 65 в Азербайджане. Данные еще по 17 вулканам КТП и ЮКП взяты из литературы, так что общее число охарактеризованных грязевулканических построек составило 103.

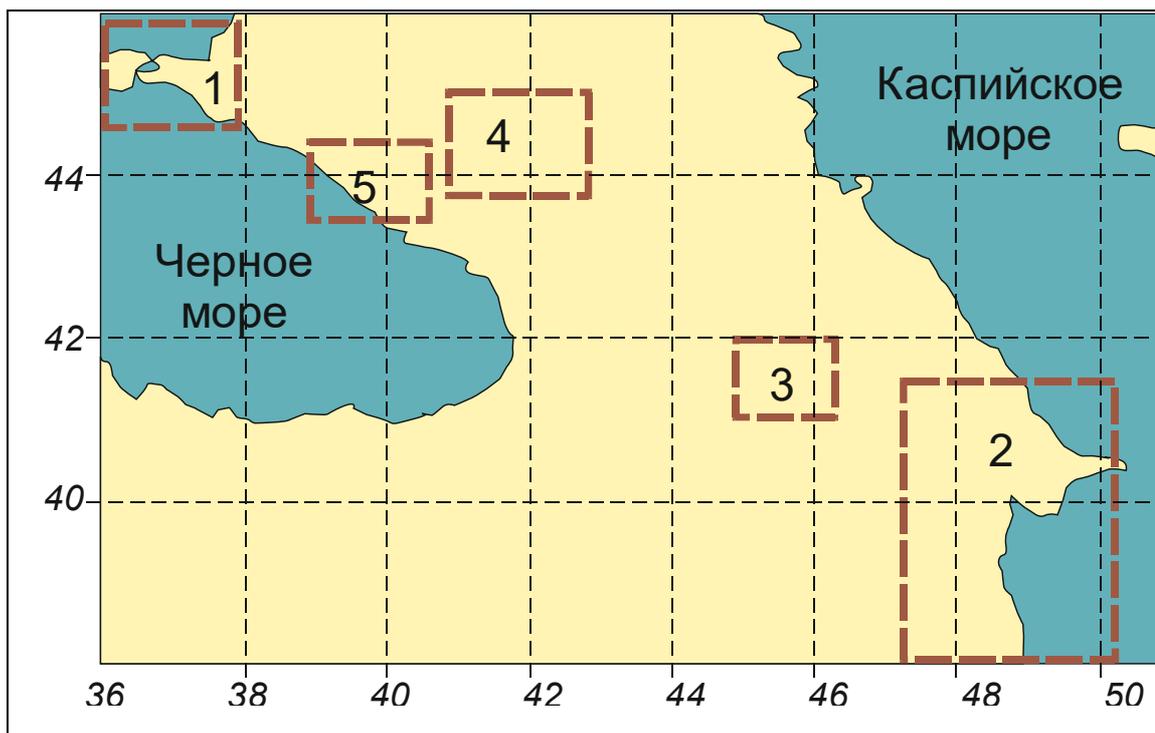


Рис. 2.1.1. Районы исследований автора в Кавказском регионе. А – участки проявлений грязевого вулканизма (1 – Керченско-Таманская провинция, 2 – Южно-Каспийская провинция), 3 – Средне-Куринская провинция (Кахетинский район), Б – районы распространения преимущественно углекислых минеральных вод (4 – Приэльбрусье, 5 – Западный Кавказ).

Керченско-Таманская провинция (рис. 2.1.2) на одноименных полуостровах включает около 70 грязевых вулканов, примерно 40 из которых – действующие [Шнюков и др., 1986]. Из них мы опробовали 21 вулкан на Таманском полуострове в полевых сезонах 2001 г. (15 построек, 36 проб) и в 2009 г. (17, 50), что позволило выяснить степень изменчивости тех или иных характеристик ГВФ во времени. Вулканы Керченского полуострова охарактеризованы в нашей работе по литературным данным [Гемп, Лагунова, 1970; Матвеева и др., 1978].

Вулканы Керченско-Таманской провинции во время наблюдений характеризовались спокойным (сальзовым) типом активности, заметно затухающей в летний период. Так, на Ахтанизовском вулкане, проявлявшем активность в 1994 г. [Лаврушин и др., 1996] и в 2001 г. [Kikvadze et al., 2010], в июле 2009 г. никакого выделения флюидов не отмечалось. Разная степень активности в разные годы также наблюдалась нами на гв Сопка. Мощные выбросы грязевых брекчий, ино-

гда сопровождающиеся возгоранием метана, довольно редки, отмечаясь в этой провинции лишь на вулканах Сопка, Карабетова гора, Шуго, Голубицкий и Миска [Шнюков и др., 1986].

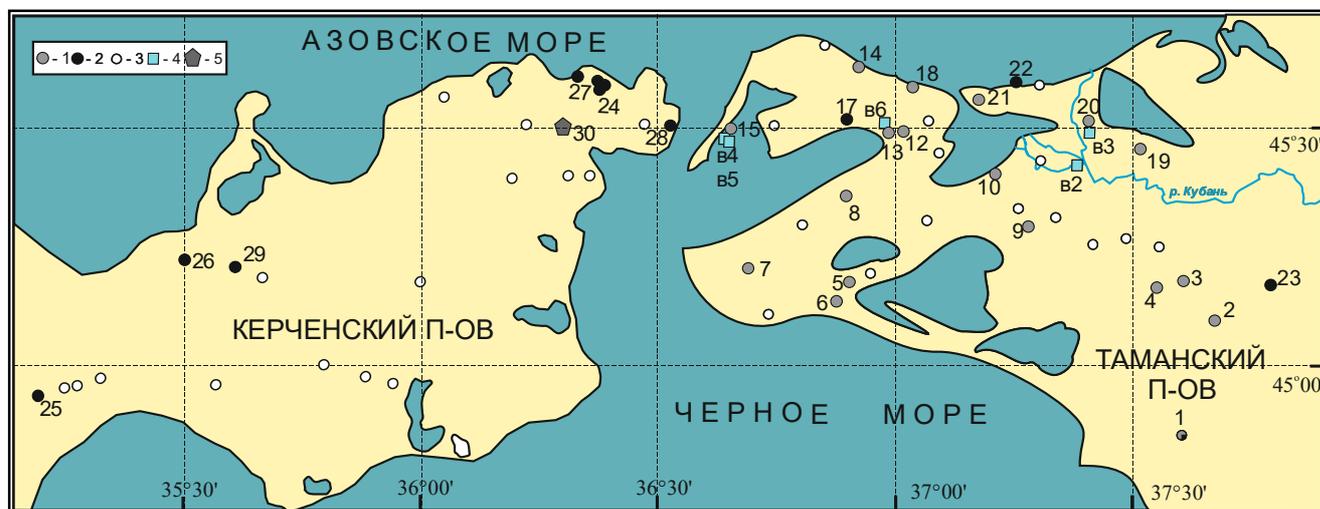


Рис. 2.1.2. Керченско-Таманская провинция. 1 - 3 – грязевые вулканы: опробованные автором с коллегами (1), опробованные другими исследователями (2), неопробованные (3); 4 – пункты опробования морских и поверхностных вод. Оцифрованы (согласно нумерации в графе 1 Приложений): 1 - Семигорский, 2 - Гладковский, 3 - Шуго, 4 - Восток, 5 - Бугасзкий, 6 - Поливадина, 7 - Карабетова гора, 8 - Шапурский, 9 - Южно-Нефтяной, 10 - Северно-Нефтяной, 12 - Центральные (Восточные) Цымбалы, 13 - Западные Цымбалы, 14 - Кучугурский, 15 - Чушка, 17 - Фанталовский, 18 - Синяя Балка, 19 - Гнилая, 20 - Миска, 21 - Сопка, 22 - Голубицкий, 23 - Киевский, 24 - Булганаксий, 25 - Владимирский, 26 - Насырский, 27 - Тарханский, 28 - Еникальский, 29 - Хырсыз-Шибан; 5 – НГ-развед. площадь Приозерная.

Южно-Каспийская провинция (ЮКП, рис. 2.1.3) является наиболее крупной по размерам и количеству грязевых вулканов не только в Кавказском регионе, но и, вероятно, во всем мире. На суше в ней насчитывают около 200 таких аппаратов [Якубов и др., 1971; Алиев, 2006]. Результаты наших анализов сопоставлены в диссертации с опубликованными ранее [Валяев и др., 1985; Селецкий, 1991].

Опробование грязевых вулканов Южно-Каспийской провинции тоже проводилось в периоды их относительного покоя. По-видимому, деятельность большинства вулканов имеет пульсационный характер, и периоды их покоя сменяются усилением активности. На это, в частности, указывают незадернованные потоки засохшей грязи на склонах некоторых грязевулканических конусов.

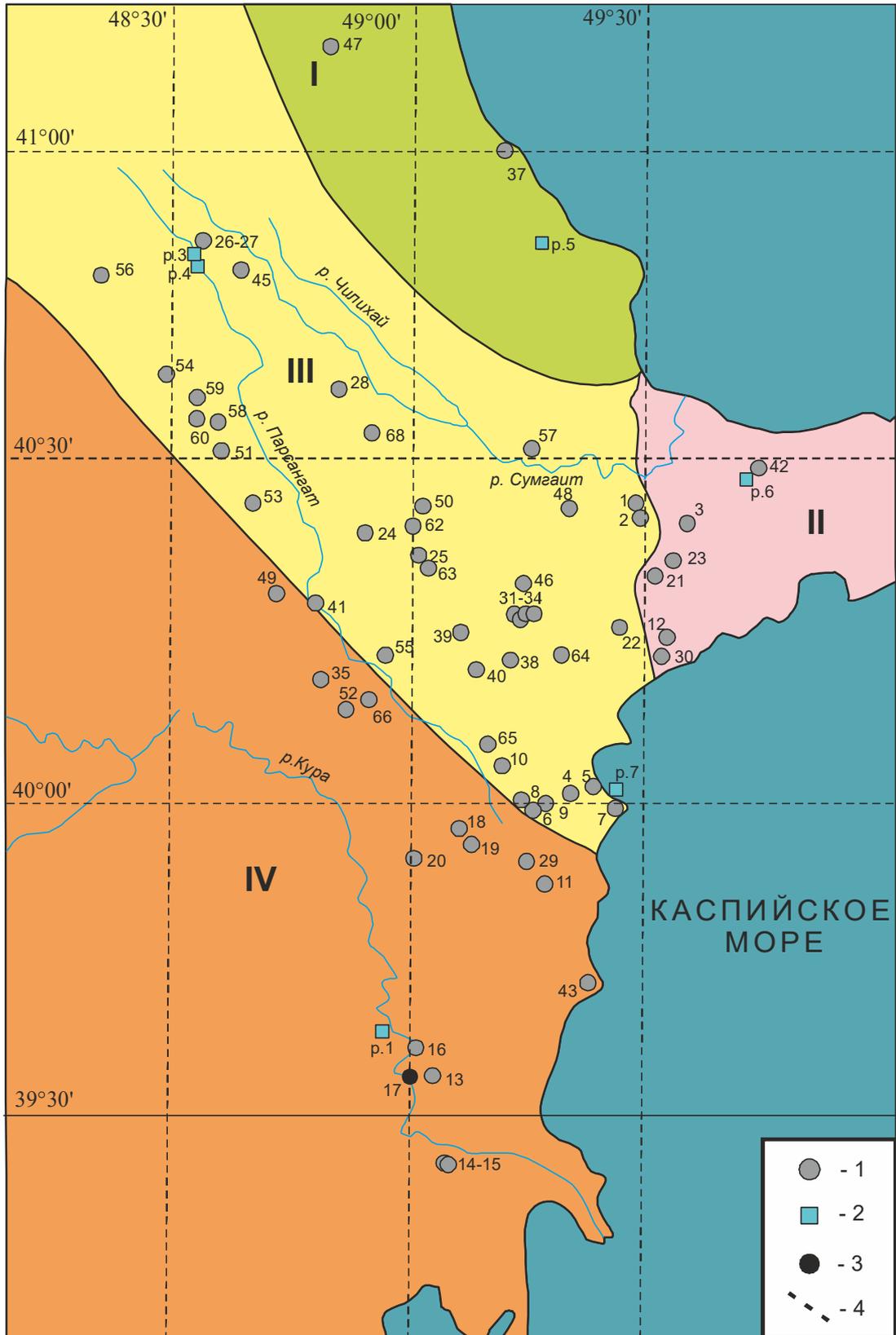


Рис. 2.1.3. Южно-Каспийская провинция. 1-3 – пункты опробования автором с коллегами: грязевых вулканов (1), морских и поверхностных вод (2), скв. Нефтечала (3). 4 – границы «нефтегеологических» областей по [Якубов, 1971], римскими цифрами обозначены области Азербайджана: Прикаспийская (I), Апшеронская (II), Шемахино-Гобустанская (III), Прикуринская (IV). Арабские цифры соответствуют графе 1 Приложений.

Грязевые вулканы Азербайджана отличаются наиболее крупными размерами (рис. 2.1.4). Выходы грязевулканических флюидов часто образуют отдельные группы, отличающиеся по морфологии и поставляющие на поверхность газ, воду и глинистое вещество разного цвета и консистенции от брекчий до разжиженной пульпы (рис. 2.1.5). На одной и той же грязевулканической постройке (например, на вулкане Бахар) группы сальз могут располагаться на расстоянии первых сотен метров друг от друга, а значения минерализации их вод различаться на ~20 г/л. Более локальную изменчивость состава ГВФ мы рассмотрим ниже. Изменчивости минерализации ГВФ Южно-Каспийской провинции во времени мы не наблюдали, а сопоставление полученных нами данных с литературными не исключает возможность сравнения характеристик разных сальз.

В Средне-Куринской провинции (СКП, рис. 2.1.6) известно около 15 грязевулканических построек. Провести их опробование автору не удалось, и в работе данные по ним взяты из имеющихся публикаций [Буачидзе, Мхеидзе, 1989; Лаврушин и др., 1996; 1998; Матвеева и др., 1978; Якубов и др., 1980].

Все частные значения разных параметров грязевулканических вод, газов и брекчий, измеренные нами или указанные для тех же объектов в литературе, приведены в Приложениях, откуда заимствованы цитируемые в работе их экстремальные величины. С целью изучения состава H_2O были также отобраны пробы воды из поверхностных водоемов – Черного, Азовского и Каспийского морей, озер и пресных водотоков, (пункты их взятия отмечены на рисунках 2.1.2, 2.1.3, 2.1.6).

Для сравнения с материалами исследований Тамани и Азербайджана использовали данные опробования Средне-Куринской провинции, проводившегося в сентябре 1997 года [Лаврушин и др., 1998, 2003], а также опубликованные результаты более ранних исследований изотопно-геохимических особенностей грязевулканических флюидов в том же районе [Матвеева и др., 1978; Якубов и др., 1980; Буачидзе, Мхеидзе, 1989].

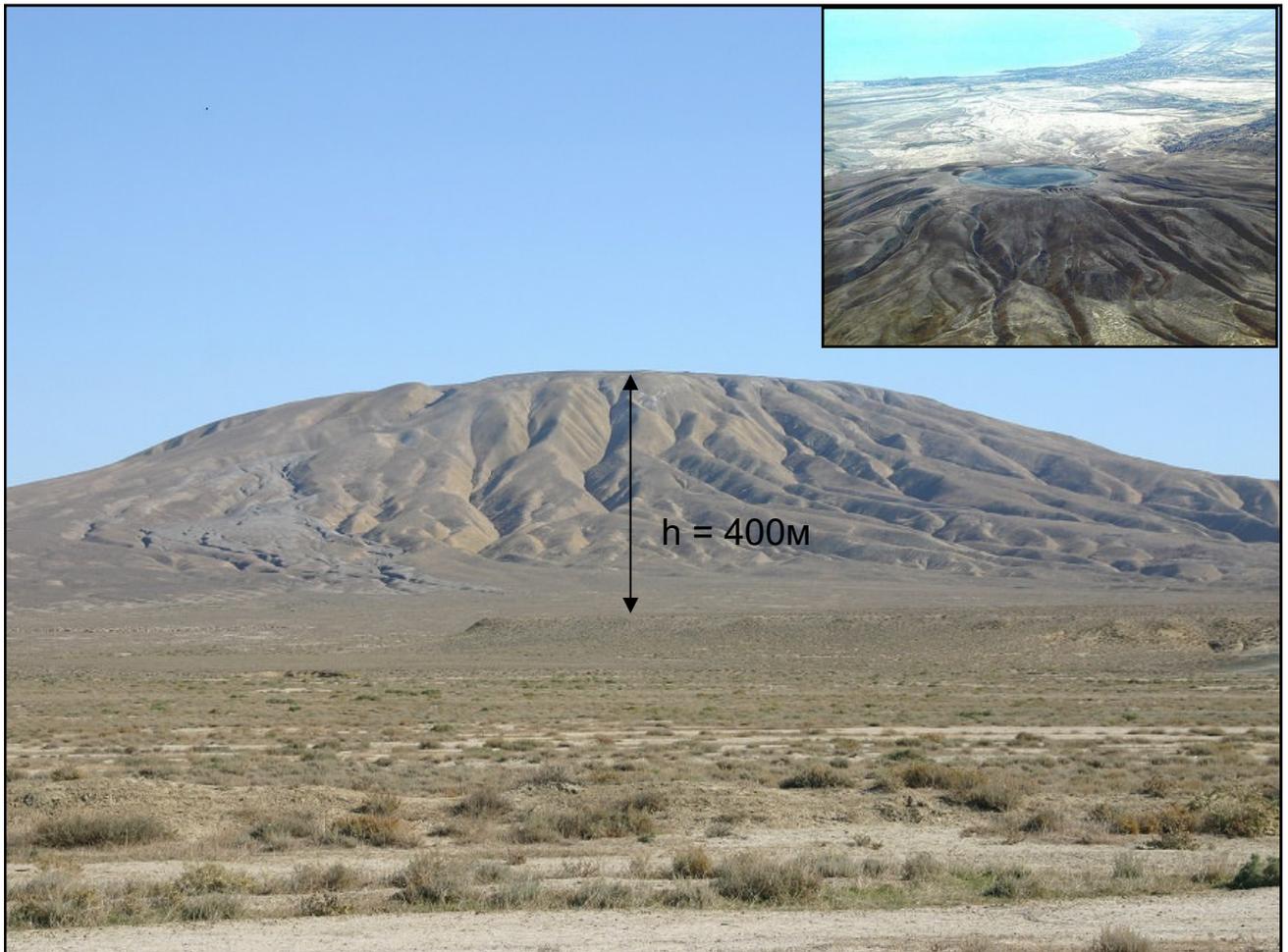


Рис. 2.1.4. Вулкан Тоурогай – один из крупнейших грязевых вулканов Азербайджана ($d \sim 3$ км). Фото О.Е. Киквадзе. На врезке – снимок с самолета.



Рис. 2.1.5. Вулкан Димерчи (из разных солей выделяется грязь разного цвета). Фото О.Е. Киквадзе.

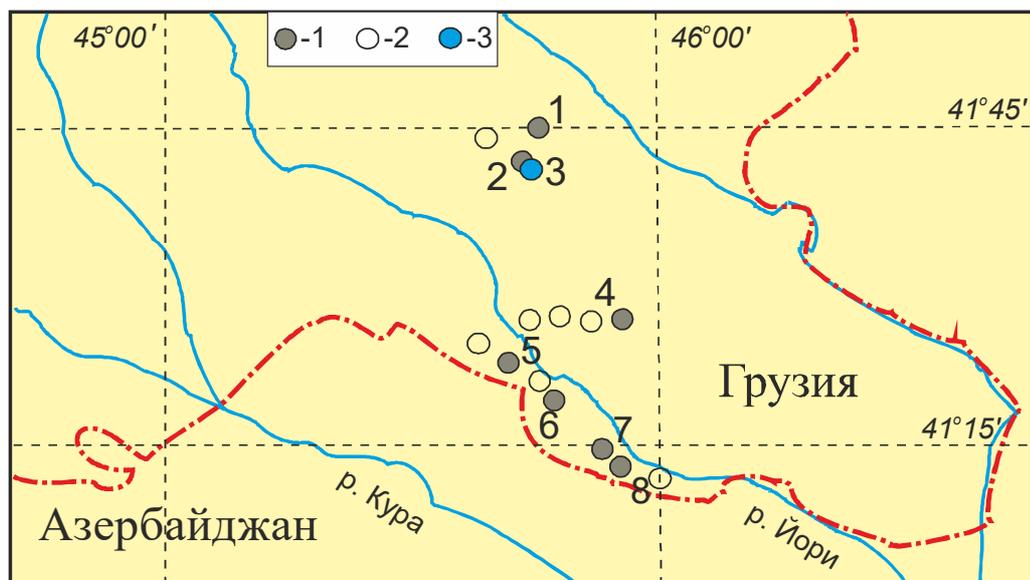


Рис. 2.1.6. Средне-Кури́нская провинция (Кахетинский район). Положение отдельных вулканов показано по [«Атлас...», 2015]. Грязевые вулканы: опробованные - 1, неопробованные - 2. Минеральный источник – 3.

2.2. Методика исследований

2.2.1. Полевые исследования

Необходимые для пространственного анализа географические координаты пунктов опробования определялись GPS-приемником туристического класса серии GARMIN. Измерения производились в системе WGC-84. Расчетная точность определения координат в равнинной местности составляла 3-5 м.

Опробование. Перед опробованием, как правило, проводились измерения поверхностной температуры воды электронным термометром с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Несмотря на умеренные температуры воздуха (дневная температура варьировала от 15 до 24°C) и отсутствие сильных дождей, предполагалось, что в неизливающих воду сальзах ее солевой состав может быть изменен благодаря испарению или подмешиванию атмосферных осадков. Кроме того, химический состав воды в таких сальзах может быть модифицирован за счет растворения выпотов солей, образующихся на поверхности вулкана. В связи с этим при опробовании отдавалось предпочтение небольшим водопроявлениям диаметром от первых де-

сятков сантиметров до ~1 м, активно изливающим воду и грязь (рис. 2.2.1). Для этого по возможности выбирались сальзы в центральной части сопочного поля.

На крупных вулканах отбор водной фазы флюидов производился из нескольких сальз (центральной и боковых). На таких вулканах перед отбором проб воды проводилась относительная оценка ее минерализации в разных водопроявлениях с помощью солемера «Эксперт-002», откалиброванным по NaCl. Результаты использовались в качестве предварительной характеристики минерализации ГВФ для поиска наиболее минерализованного водопроявления при отборе водных проб из разных сальз одного грязевого вулкана (рис 2.2.2). Полевые определения солености не всегда соответствовали величине сухого остатка, полученной при последующем химическом исследовании воды в лабораторных условиях, и было установлено, что в водах, содержащих большое количество глинистой суспензии (с объемным весом 1,08–1,59 кг/л), солемер давал заниженные показания.

На отдельных объектах при отборе водной фазы измерялись значения рН и Eh. Определение рН выполнялось с помощью стеклянных ионно-селективных электродов и иономера «Эксперт-001». Величина показателя измерялась с абсолютной погрешностью не хуже 0,1 и относительной порядка 0,01-0,02 единицы рН. Измерения Eh выполнялись с помощью платинового электрода. В них вводилась поправка на “водородный” электрод ($Eh = E_{изм.} + 200$ мВ).

В некоторых случаях на месте определялась общая щелочность. Она зависела, как предполагалось, в основном, от концентрации $НСО_3^-$ -иона, поскольку ГВФ характеризовались нейтральными и слабощелочными величинами рН. Эта концентрация измерялась по стандартной методике путем титрованием аликвоты воды (объемом 20-25 мл) раствором HCl (0.1N) [Резников и др., 1963] с контролем рН по стеклянному электроду. Титрование пробы завершалось при снижении величины рН до 4,0.

Для лабораторного анализа на грязевых вулканах отбирались пробы свободно выделяющегося газа и водной фазы, а также образцы брекчий. Газовая фаза, спонтанно выделяющаяся в большинстве сальз, отбиралась методом вытес-

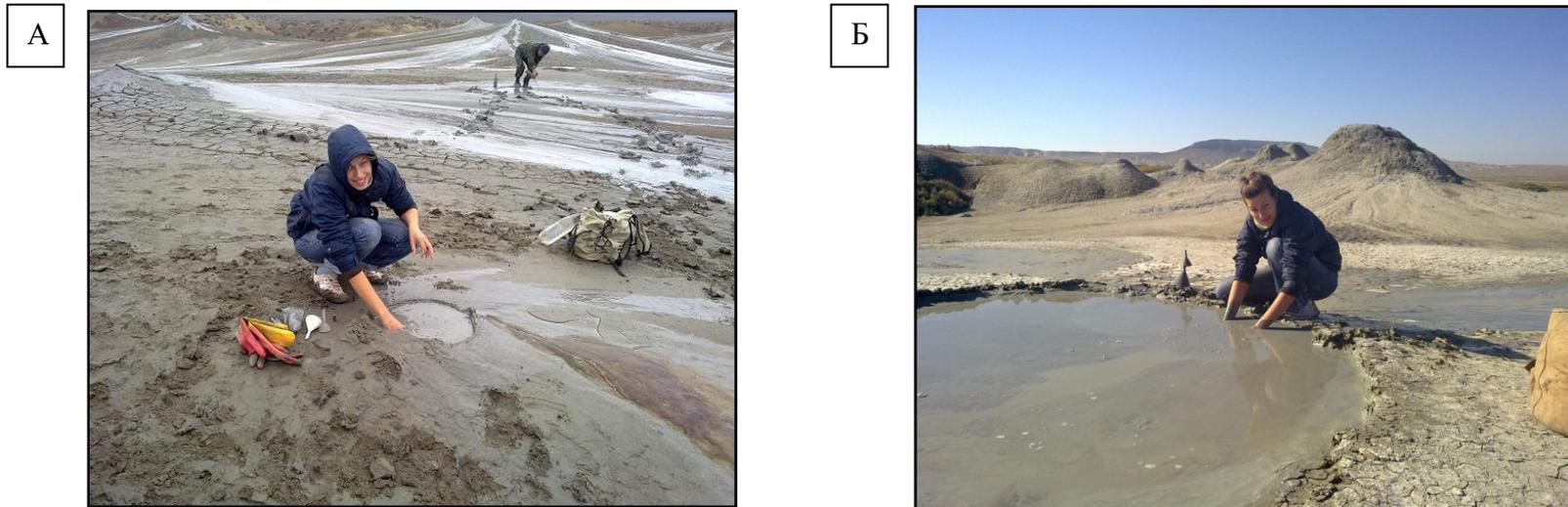


Рис. 2.2.1. Опробование вулкана Дуздаг (А) и Чеилдаг (Б) Южно-Каспийской провинции. Фото О.Е. Киквадзе.

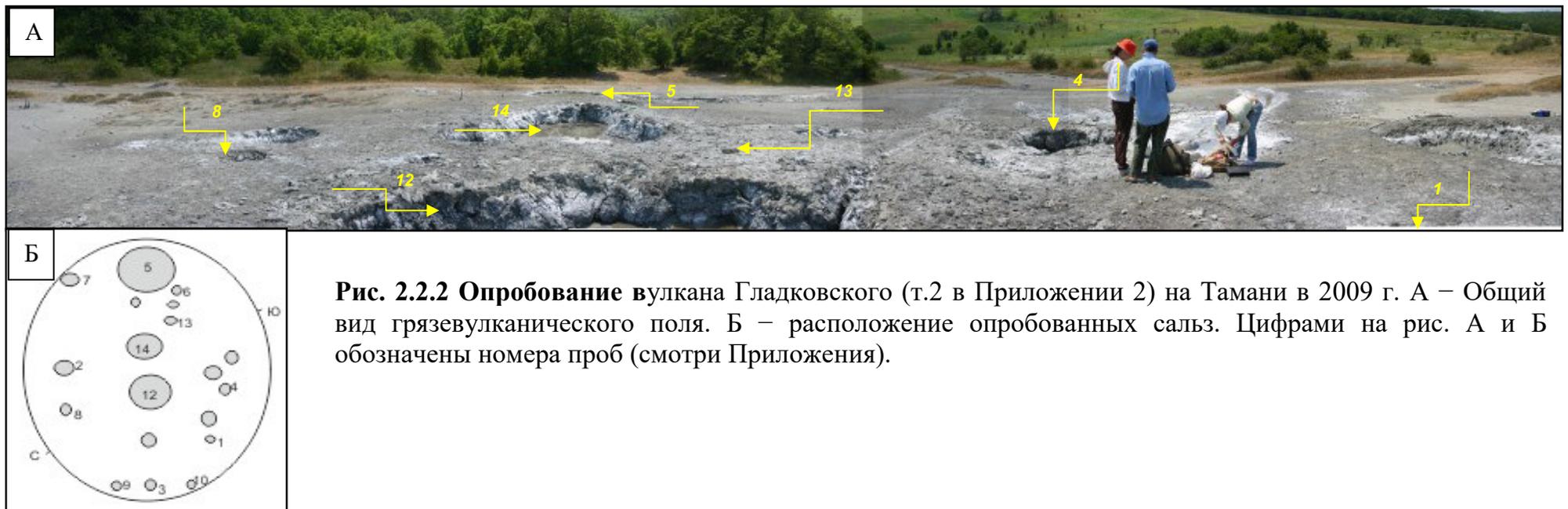


Рис. 2.2.2 Опробование вулкана Гладковского (т.2 в Приложении 2) на Тамани в 2009 г. А – Общий вид грязевулканического поля. Б – расположение опробованных сальз. Цифрами на рис. А и Б обозначены номера проб (смотри Приложение).

нения с небольшим гидравлическим затвором в стеклянные бутылки объемом 220-320 см³. Бутылка предварительно заполнялась водой из водопроявления, затем переворачивалась вверх дном и помещалась в сальзу вулкана так, чтобы в нее не попал атмосферный воздух. Вода из бутылки вытеснялась выделяющимся газом, собираемым пластиковой воронкой. Затем наполненная спонтанным газом бутылка закрывалась под водой резиновой пробкой с водяным затвором 2-3см. и хранились в перевернутом виде.

Консервация. Пробы воды отбирались в несколько пластиковых емкостей, предназначенных для разных видов аналитических исследований, и консервировались в зависимости от целей анализа.

Для определения солевого состава флюидов методами ICP-AES и ICP-MS их пробы в полевых условиях отфильтровывались автором через фильтр 0.45 м, в пластиковые емкости 10 мл и консервировались HNO₃ марки ОХЧ (10-12 капель).

Для определения pH, концентраций F⁻ и Cl⁻, а также изотопного состава C в растворенных формах углекислоты (CO_{2раств} + CO₃²⁻ + HCO₃⁻), т.е. в водорастворенном неорганическом углероде, или TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon), отфильтрованные через фильтр 0.45 м пробы водной фазы ГВФ без консервации хранились в холодильнике.

Для изотопного анализа растворенного неорганического углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$), а также водорода и кислорода H₂O (δD и $\delta^{18}\text{O}$) пробы воды отбирались в пластиковые боксы объемом 50 мл. Бокс заполнялся «под пробку» и герметично закрывался крышкой под водой (во избежание попадания воздуха и предотвращения испарения образца). Дополнительной консервации таких проб не производилось.

2.2.2. Лабораторные исследования

Общий химический состав воды (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, сухой остаток) определялся в химико-аналитической лаборатории Геологического института РАН под руководством С.М. Ляпунова по стандартным методикам [Резников и др., 1963]. Содержания микрокомпонентов анализировались в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (ИПТМ

РАН, г. Черноголовка, Московская обл.) на приборах ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США) и X-7 ICP-MS (Thermo Elemental, США). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами была порядка 10–15%, но вблизи предела обнаружения могла достигать 50%.

Общий химический состав газа определялся автором в лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН на хроматографе “Кристалл 2000М” производства Chromates с использованием стандартных газовых смесей и аргона как газ-носителя методом абсолютной калибровки по каждому компоненту. Определение концентраций CH_4 и CO_2 проводилось на пламенно-ионизационном детекторе (FID), оснащённом метанатором, а водорода, кислорода, азота и гелия – на детекторе теплопроводности (катарометре TCD). Погрешность определений по каждому компоненту не превышала 0.5% об.

Изотопный состав углерода определялся в лаборатории изотопной геохронологии ГИН РАН под руководством Б.Г. Покровского в метане и углекислоте, а также в гидрокарбонат-ионе (растворенный неорганический углерод, TDIC). В 11 образцах сухой грязевулканической пульпы определен еще и изотопный состав углерода и кислорода в рассеянном карбонатном материале. Для измерений в той же лаборатории величин $\delta^{13}\text{C}$ в C-содержащих компонентах ГВФ, а также значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в H_2O использован комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающем приборы масс-спектрометра Delta-V-Advantage, установки Gas-Bench-II (определение $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{КАРБ}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{КАРБ}}$, $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O), газовый хроматограф Trace-GC-Ultra (определение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в пробах свободного газа и термохимический элементный и анализатора Finnigan-TC/EA (δD в H_2O). Все значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся в промилле (‰) относительно стандарта – V-PDB, δD и $\delta^{18}\text{O}$ – промилле относительно стандарта V-SMOW. Точность определений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0,2\text{‰}$, δD – $\pm 3\text{‰}$.

Концентрации и состав в грязевулканических газах гелия и аргона в Геологическом институте Кольского научного центра РАН (Апатиты) под руководством И.Л. Каменского на приборе МИ-1201ИГ по методике, описанной в опубликованных работах [Kamenskii et al., 1990; Tolstikhin et al., 1991]. Изотопные

отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$, ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$, ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ определялись там же на статическом вакуумном масс-спектрометре GVI Helix SFT с одновременной регистрацией пиков ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$, что минимизировало среднюю аналитическую ошибку до $\pm 0,05R_{\text{атм}}$.

При отборе газа и в ходе лабораторного анализа не исключена возможность заражения пробы атмосферным воздухом, которое что может в той или иной мере исказить результаты исследований. Учесть такую контаминацию пробы и ввести соответствующую поправку в измеренное значение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ можно, используя отношение He/Ne – в предположении, что весь неон атмосферного происхождения – или, что надежнее, отношение ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ (см. [Прасолов, 1990]). Исправленное значение R рассчитывалось по формуле [Giggenbach et al., 1993; Nagao et al., 1979]:

$$R_{\text{испр}} = [R_{\text{изм}} \cdot ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{изм}} - R_{\text{атм}} \cdot ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{атм}}] / [({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{изм}} - ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{атм}}]$$

Оценка температур ГВФ. Определения химического состава ГВФ позволили использовать содержание SiO_2 и отношения концентраций Na , K , Mg и Li в мг/л для оценки температур на глубине их формирования (так называемые “базовые” температуры, [Bodvarsson, 1961] несколькими «гидрохимическими геотермометрами».

Na/Li-геотермометр разработан для оценки температур пластовых слабо и умеренно минерализованных вод осадочных бассейнов в диапазоне от 20 до 340°C [Fouillac, Michard, 1981]:

$$T^\circ\text{C} = 10^3 / (\lg(\text{Na}/\text{Li}) - 0,14) - 273,15$$

Mg/Li-геотермометр применим для седиментационных и законтурных вод с температурами до 300°C [Kharaka, Mariner, 1989]:

$$T^\circ\text{C} = 2200 / (\lg((\sqrt{\text{Mg}})/\text{Li}) + 5,47) - 273,15$$

Оценить «базовые» температуры можно и по Si и Na/K-геотермометрам, которые были разработаны для гидротермальных систем областей новейшего вулканизма [Fournier, 1977; Fournier, Truesdell, 1973]. Эти оценки производятся по формулам:

$$T^{\circ}\text{C} = 1522 / (5,75 - \lg \text{SiO}_2) - 273,15$$

$$T^{\circ}\text{C} = 777 / (\lg(\text{Na/K}) + 0,7) - 273,15$$

В целом, из всех аналитических выражений оптимальным для решения наших задач представляется Mg/Li геотермометр. Он был разработан для седиментационных вод широкого спектра минерализации, встречающихся в нефтегазовых бассейнах. Воды грязевых вулканов, очевидно, являются аналогами таких вод.

Другим средством определения температуры формирования грязевулканических флюидов являются «изотопные геотермометры». В основу их применения положена гипотеза о существовании изотопного равновесия в рассматриваемых геохимических системах. Эти геотермометры связывают величину коэффициента изотопного равновесия α с температурой по формуле [Bottinga, 1969]:

$$10^3 \cdot \ln \alpha(\text{CO}_2 - \text{CH}_4) = 2,28 \cdot (10^6 / T^2) + 15,8 \cdot (10^3 / T) - 8,38$$

где $\alpha_{(\text{CO}_2 - \text{CH}_4)}$ – коэффициент изотопного фракционирования в равновесной системе $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, зависящий от температуры, а T – абсолютная температура, T°K .

Обработка результатов. Поскольку общей целью исследования был поиск общих черт и региональной специфики проявлений грязевого вулканизма в разных частях Кавказского региона на базе определений величин разных геохимических параметров ГФВ в отдельных пробах, в работе было уделено специальное внимание представительности таких определений. Как и следовало ожидать для таких высокодинамичных систем, значения исследуемых параметров как в пределах одной грязевулканической постройки, так и при опробовании ее в раз-

ные годы более или менее отличаются, что показано в следующих главах. Поэтому при сравнении разных вулканов, охарактеризованных разным числом проб (опробованных салз), наиболее объективным является сопоставление не частных (отдельных, индивидуальных), а осредненных по каждой постройке значений тех или иных параметров. Тот же подход справедлив и при сопоставлении результатов, полученных в разное время. Именно таким образом получены оценки, используемые в последующих главах для сравнительного анализа. Все же частные значения параметров приведены в Приложениях, откуда заимствованы цитируемые в работе их экстремальные величины.

Для выяснения связей между разными параметрами использовалась оценка коэффициента корреляции $R = \sqrt{R^2}$ с помощью программы Microsoft Excell. Сравнение R с критической для выборки данного объема величиной $R_{\text{крит}}$ на обычном в естественных науках уровне значимости 0,05 позволяло выявить корреляцию сопоставляемых параметров с доверительной вероятностью 95 % [«Статистические...», 1973; и др.].

ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕГИОНА

Исследованные провинции грязевого вулканизма приурочены к разным структурным элементам Кавказского региона. Его общее тектоническое районирование показано на рис. 3.1. Его строение давно всесторонне изучается в тектоническом, гидрогеологическом, нефтегеологическом и других аспектах, и подробно описано во многих работах [Хаин, 1982; Philipp et al., 1989; Гулиев и др., 2002; Relinger et al., 2006; «Большой Кавказ...», 2007, «Геология...», 2008 Алиев, Байрамов, 2007; Керимов, Рачинский, 2011; Kadirov et al., 2012 и др.].

По этим данным, горно-складчатые сооружения Большого и Малого Кавказа и разделяющие их депрессии сформировались в результате тектонического сжатия, вызванного продвижением к северу Аравийской микроплиты [Коронов-

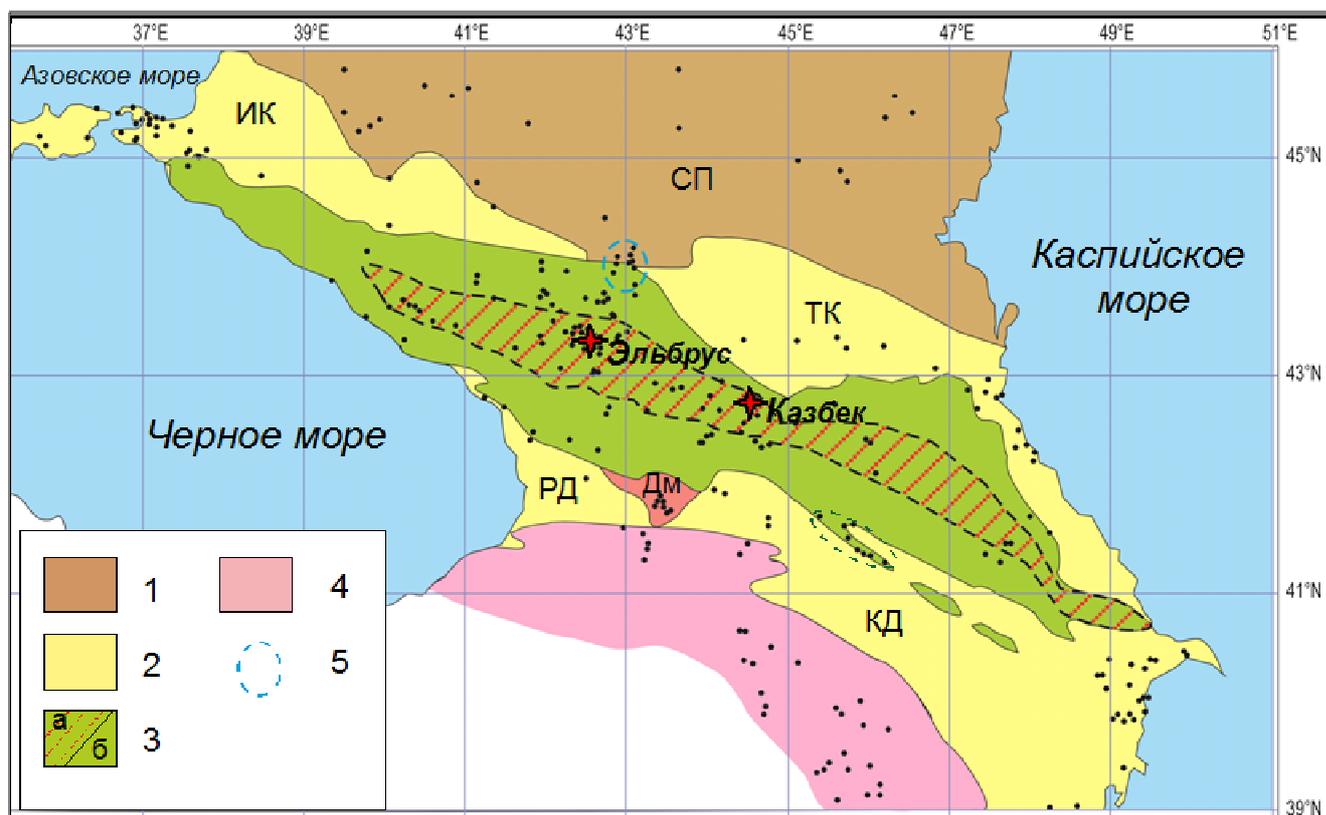


Рис. 3.1. Тектоническая карта Кавказского региона («Тектоническое ...» [1995] по Н.В. Короновскому, упрощено): 1 – Скифская плита (СП), 2 – передовые прогибы Индоло-Кубанский (ИК) и Терско-Каспийский (ТК), Дзирульский массив (ДМ) и межгорные депрессии: Куринская (КД) и Рионская (РД); 3 – мегаантиклинорий Большого Кавказа: осевая зона (а), фланги (б), 4 – Малый Кавказ, 5 – район кавказских минеральных вод (КМВ). Точки – пункты определений $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах.

ский, Белов, 1987; Гамкрелидзе, 1989], а некоторые структуры южного склона Большого Кавказа интерпретируются как аккреционные комплексы. Следствием сжатия является активное сучивание слоев и широкое развитие тектонических покровов, горизонтальная амплитуда смещения по которым меняется от 4-5 до 25-30 км. [Дотдугев, 1987]. Считается, что формирование горной системы Кавказа в современных очертаниях началось в поздне-альпийское время, и за последние примерно 16,5 млн. лет здесь имело место несколько (до пяти) основных фаз сжатия, каждая из которых сопровождалась быстрым погружением молассовых бассейнов, окаймлявших Большой Кавказ [Никишин и др., 1997]. Тектонические движения четвертичного времени дифференцируются более детально и, в частности, отмечается, что на восточном крыле Большого Кавказа скорость вертикальных движений в плейстоцене была почти на порядок выше, чем на западном [Лукина, 1987]. По оценкам В.Е. Хаина [1982], общая величина горизонтального сжатия Кавказской структуры составляет не менее 200 км.

Керченско-Таманская провинция включает практически все наземные грязевые вулканы России за исключением пяти вулканов на Сахалине (один из них – Южно-Сахалинский – детально исследован В.В. Ершовым [2013]). Эта провинция локализована в зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ на периферии Индоло-Кубанского предгорного прогиба, ограничивающего с севера западный сегмент горно-складчатого сооружения Большого Кавказа. В строении прогиба принимают участие залегающие на доюрском основании осадочные породы стратиграфического диапазона от юры до антропогена общей мощностью до 11 км (рис. 3.2) [Керимов, Рачинский, 2011].

Мезозойский комплекс залегает на больших глубинах и изучен слабо. Судя по данным, полученным на периферии прогиба, вскрытый отдельными скважинами юрский интервал разреза представлен известняками оксфорд-киммериджского ярусов. Предполагается, что суммарная максимальная мощность юрских отложений составляет примерно 3–6 км. Нижнемеловой комплекс максимальной суммарной мощностью до 4 км выполнен в основном глинистой фацией с прослоями

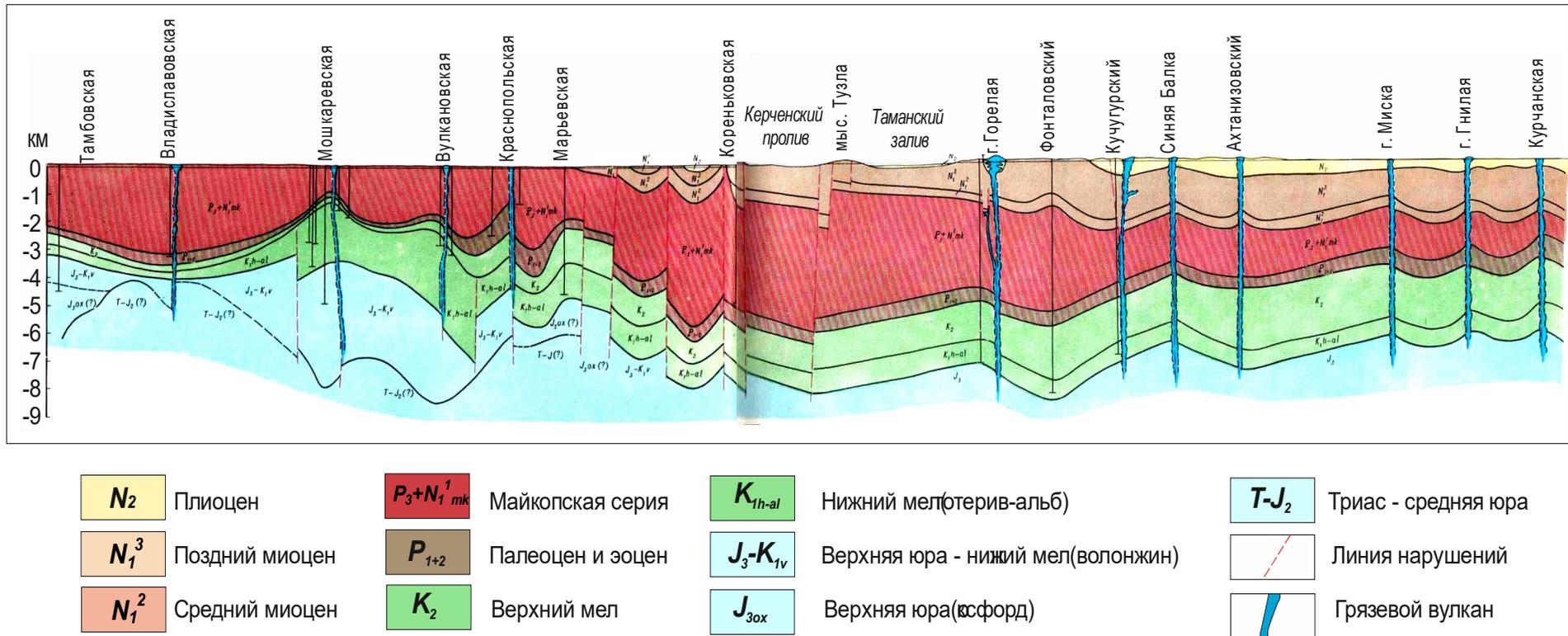


Рис. 3.2. Субширотный геологический профиль КТП по [Шнюков и др., 1986].

песчаников и алевролитов, а отложения верхнего мела представлены карбонатными комплексами мощностью до 1,5 км.

Эоценовый комплекс, сложенный глинистой литофацией мощностью до 0,7 км, содержит кумскую свиту мощностью до 0,4 км. Представленная темными битуминизированными глинами, мергелями и терригенным флишем, она является одним из основных продуктивных горизонтов региона. Олигоцен-нижнемиоценовый интервал (майкопская свита, $P_3-N_1^{mk}$) и весь вышележащий разрез сложен преимущественно глинами с отдельными пачками песчаников и алевролитов, пространственно невыдержанными и замещающимися глинами на сравнительно небольших расстояниях; суммарная мощность этих отложений достигает 6,5 км.

Индоло-Кубанский прогиб имеет резко асимметричное строение. Его южный борт, примыкающий к горному сооружению Большого Кавказа, характеризуется очень крутым падением, тогда как северный – пологий [Шнюков и др., 1986]. Южный борт осложнен серией структур покровно-надвигового типа, с фронтальными частями которых ассоциируются линейно-вытянутые системы диапировых складок и приуроченные к ним грязевые вулканы [Якубов и др., 1980; Попков, 2006; «Тектоника...», 2009]. Предполагается [Маринин, Расцветаев, 2008], что возникновение подобной системы покровно-надвиговых структур в Северо-Западной части Большого Кавказа связано с “выжиманием” горных масс из центрального сектора горного сооружения (области максимального сжатия и сокращения коры) к его северо-западной периклинальной части. Наибольшую активность эти процессы получили в неогене. Считается [Шнюков и др., 1986], что пик грязевулканической активности на Таманском полуострове приходился на чокракское и сарматское время. В настоящее время грязевулканические процессы находятся на стадии затухания.

Южно-Каспийская провинция является крупнейшим в мире районом развития грязевого вулканизма. Только на суше в ней насчитывается по некоторым оценкам более 180 вулканов [Якубов и др., 1980]; не меньшее их количество предполагается в акватории Южного Каспия. Структурно большая часть вулкани-

ческих построек приурочена к Южно-Каспийскому осадочному бассейну, сухопутным продолжением которого является Куринская депрессия. Куринская депрессия условно разделяется на три впадины: Верхне-, Средне- и Нижне-Куринскую. Грязевой вулканизм отмечается только в двух последних. В Нижне-Куринской это «нефтегеологические» [Якубов и др., 1971] области Азербайджана: Прикаспийская, Апшеронская, Шемахино-Гобустанская, Прикуруинская (рис.2.1.3). Вторая и третья области приурочены к фронту внутриконтинентальной коллизии в Кавказском регионе – зоне максимальной активности тектонических процессов на южном склоне Большого Кавказа, где отмечаются повышенная сейсмичность, интенсивные дислокации, резкое снижение скоростей горизонтальных движений (по GPS-наблюдениям), и мощные системы тектонических Гулиев и др., 2002; Relinger et al., 2006; Алиев, Байрамов, 2007].

Особенностью геологического строения Нижне-Куринской впадины является большая мощность осадочного чехла, достигающая местами 18-20 км [Керимов, Рачинский, 2011]. Его нижний структурный этаж сложен морскими комплексами юры и мела, а верхний – кайнозойской молассой (рис. 3.3). Мощность последней достигает 12 км.

В структурно-тектоническом плане Южно-Каспийский бассейн относится к рудиментарным частям палеоокена Тетис, закрывшегося в Кавказском сегменте примерно 11 млн. лет назад. Это событие отвечало тектонической коллизии типа «континент-континент», в результате которой произошел жесткий контакт Закавказского микроконтинента с южной окраиной Скифско-Туранской плиты, вызвавший воздымание Большого Кавказа [*«Большой Кавказ...»*, 2007].

Имеющиеся сейсмостратиграфические данные по акватории Южного Каспия показывают (рис. 3.4), что грязевулканические системы пронизывают верхние 8-10 км осадочного чехла. По сухопутной части Азербайджана сейсмостратиграфические данные отсутствуют.

В *Средне-Куринской провинции* (Кахетии) известно лишь 15 грязевулканических построек. На территории Южной Кахетии консолидированная кора погружена на максимальную глубину по сравнению с остальной территорией Гру-

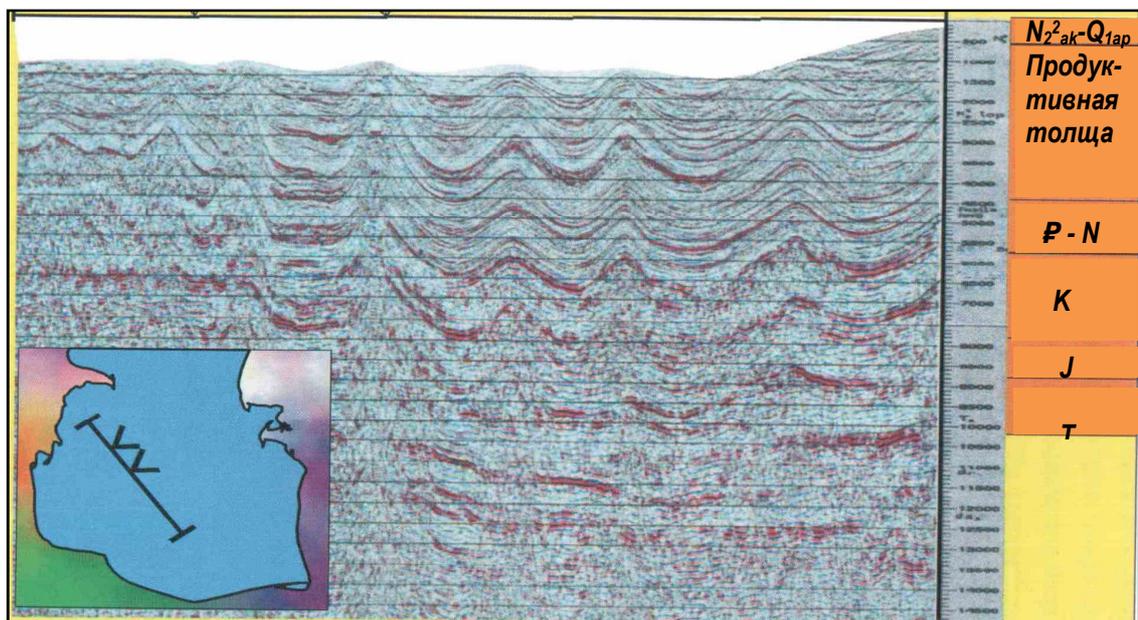


Рис. 3.3 Сейсмостратиграфический профиль по акватории Южного Каспия по [Исмаил-Заде и др., 2004]. Положение профиля показано на врезке.

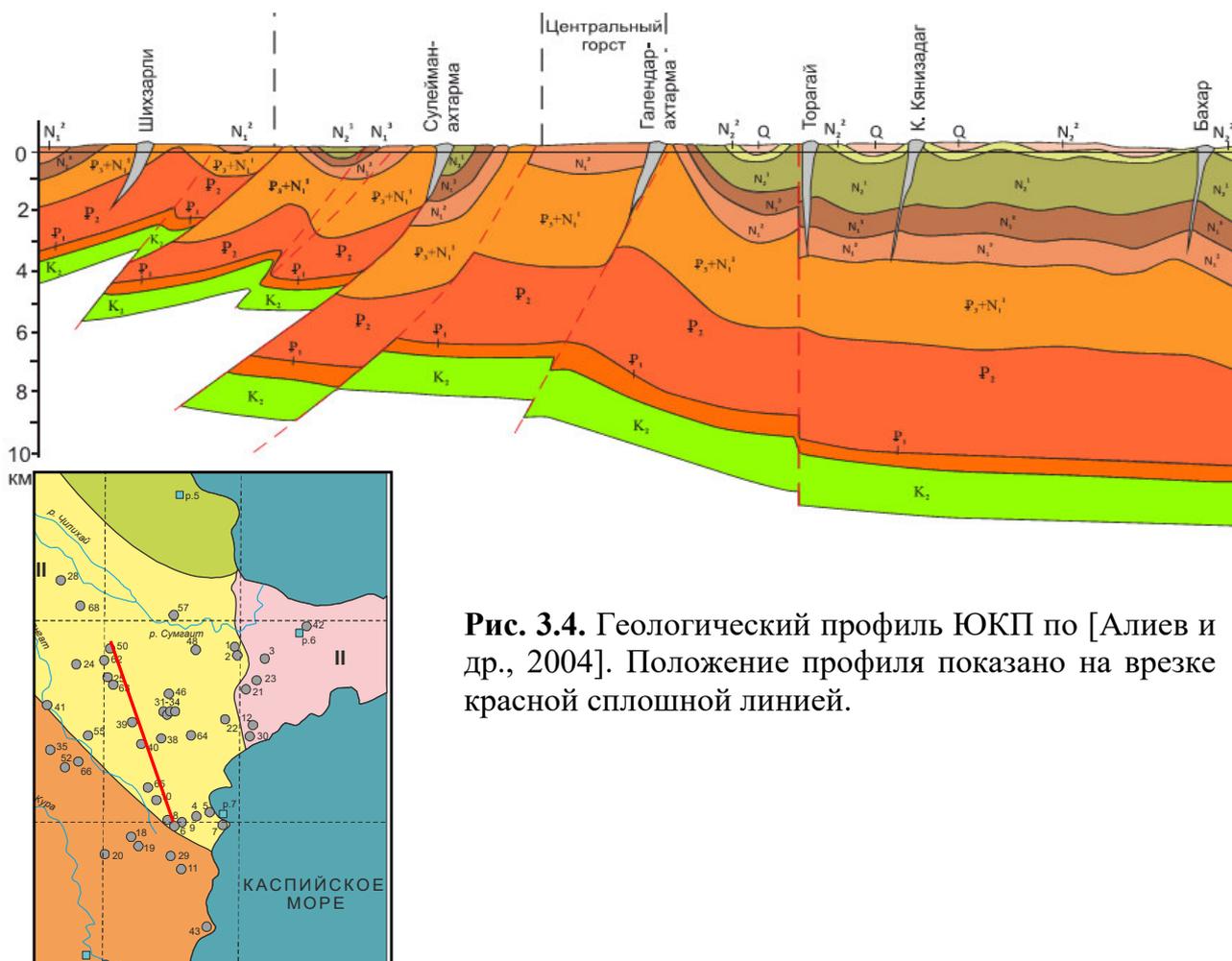


Рис. 3.4. Геологический профиль ЮКП по [Алиев и др., 2004]. Положение профиля показано на врезке красной сплошной линией.

зии. Поэтому геологическое строение этого района изучено главным образом геофизическими методами [Краснопевцева и др., 1977; Иоселиани, Диасамидзе, 1983; Челидзе, 1983; Адамия, 1985]. Установлено, что мощность осадочного чехла здесь достигает 13-14 км (рис. 3.5). Из них на мезозойский комплекс приходится 4-6 км, а выше располагаются молассовые комплексы палеогенового, неогенового и четвертичного возраста. Среди них максимальные мощности приходятся на породы морской – майкопской ($P_3-N_1^1$, 5-6 км) и пресноводно-континентальной – ширакской (мэотис-понт, $N_1^3-N_2$, 2-2,5 км) свит [Раджабов и др., 1985]. Большие мощности молассового заполнения Средне-Куринской впадины могут быть “результатом тектонического повторения в разрезах разновозрастных толщ” и развития тектонических покровов [Адамия и др., 1989].

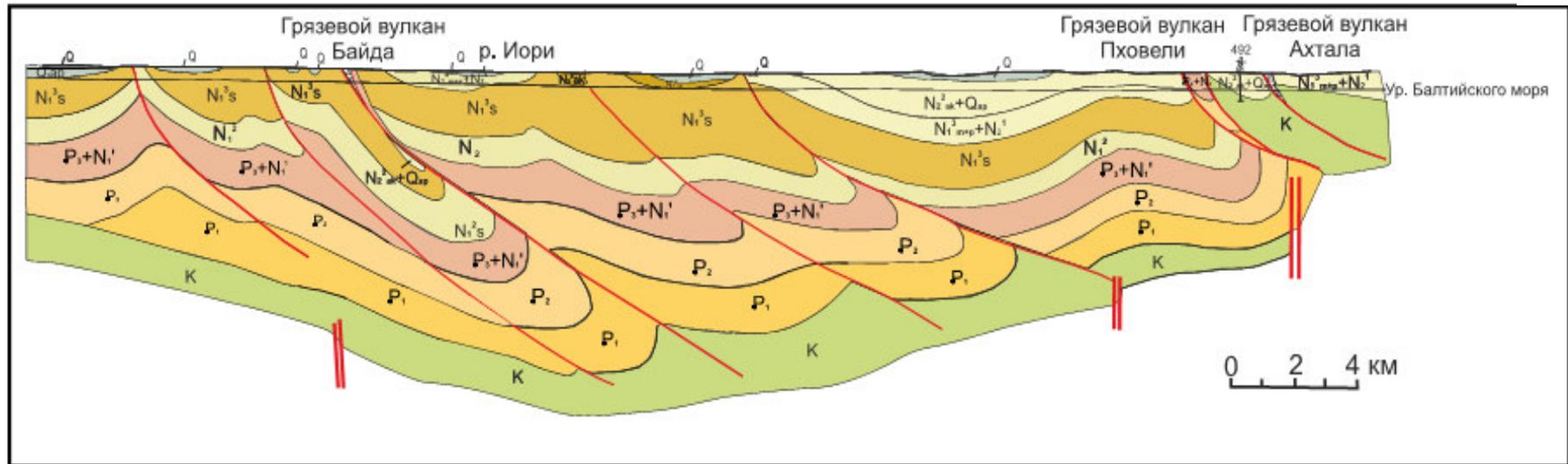
Прослеживаемая по сейсмическим данным кровля фундамента выходит на дневную поверхность западнее, в Дзирульском массиве, где он представлен комплексом метаморфизованных пород рифейского возраста, пронизанных палеозойскими вулканитами.

При увеличении мощности чехла общая мощность коры снижается – от 50-52 км под Большим Кавказом до 40-42 км в Южной Кахетии [Шенгелая, 1978; Philip at al., 1989]. Важной особенностью фундамента Средне-Куринской впадины является наличие в интервале глубин 20-40 км протяженного 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.

На Большом Кавказе и в Закавказье известны тектонические нарушения субмеридионального и северо-восточного простирания, связываемые с развитием Аграхан-Тбилисско-Левантийской лево-сдвиговой зоны, возникшей в миоцене с началом раскрытия Красного моря [Короновский, 1994]. Кахетинский грязевулканический район располагается несколько восточнее этой зоны, но мог быть затронут оперяющей ее системой нарушений.

Ю

С



Q	Современные речные, озерные и деллювиальные отложения	$N_1^3 s$	Сарматский ярус	K	Мел
$N_2^2 ak+Q_{1ap}$	Абшерон-Акчагыл нерасчлененный	$N_1^2 c$	Средний миоцен	$\nabla \nabla \nabla \nabla$	Грязевулканическая брекчия
Q_{1ap}	Абшеронский ярус	P_1+N_1'	Майкопская серия	—	Линия нарушений
$N_2^2 ak$	Акчагильский ярус	P_2	Эоцен		Глубинные разломы
$N_1^3 mpp+N_2^1$	Ширакская свита	P_1	Палеоцен		

Рис. 3.5. Геологический профиль через вулканы Байда, Пховели и Ахтала по [Якубов и др., 1980].

Особенности геологического строения междуречья Куры и Алазани детально обсуждаются в работах [Хаин, Шарданов, 1952; Мамедов, 1968; Якубов и др., 1980]. Почти все группы грязевых вулканов приурочены к бортовым частям Алазанской и Мирзаанской впадин второго порядка, т.е. к склонам разделяющего их Кахетинского, или Алазано-Агричайского (являющегося восточным продолжением Аргуно-Живанской зоны южного склона Большого Кавказа), и Чатминского антиклинориев. На северном склоне Кахетинского антиклинория находится грязевой вулкан Ахтала, а на южном – вулкан Пховели. Лишь вулканическая постройка Кила-Купры расположена в центральной части Мирзаанской депрессии, но и она приурочена к локальной зоне антиклинальных складок. Подобные закономерности прослеживаются и в других районах Кавказского региона [Шнюков и др., 1971].

В четвертичное время активность тектонических движений была особенно высока в северной части рассматриваемого района. Например, в Алазанской депрессии мощность только четвертичных отложений достигает 800 м [Philip at al., 1989]. Предполагается, что эта впадина возникла в результате локального растяжения, произошедшего на фоне сдвиго-надвиговых деформаций [Копп, 1989]. Формирование же Кахетинского антиклинория обусловлено тектоническим сжатием, о чем свидетельствует характер складчатости; как и во всем регионе, складки часто осложнены надвигами и опрокинуты на юг [Якубов и др., 1980]. Алазанская впадина и Кахетинский антиклинорий имеют тектонический контакт по глубинному разлому (продолжению субширотного Ильдоканского разрыва).

Мирзаанскую впадину с юга ограничивает Чатминский антиклинорий (Прииорийское поднятие, продолжением которого в Азербайджане является Геокчайский антиклинорий). К северному склону Чатминского антиклинория приурочено большинство грязевых вулканов Южной Кахетии, в частности, вулканы группы Байда (Алачыг), а также Тюльки-Тапа и Полпой-Теби.

До недавнего времени считалось, что новейшие магматические образования имеют на Кавказе преимущественно коровую природу [Милановский, Короновский, 1973; Короновский, Белов, 1987]. Однако Sr-Nd изотопная систематика магм

Эльбруса и Приэльбрусья [Поль и др., 1993; Бубнов и др., 1995], как и изотопный состав гелия в спонтанных газах Кавказских минеральных вод [Поляк и др., 1995, 1998, Polyak et al., 2000], показали, что в тех и других содержится существенная примесь вещества верхней мантии. Такая примесь, как показано ниже в Главе 5, наблюдается и в двух из трех грязевулканических провинций Кавказского региона.

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГВФ

Грязевулканические флюиды (ГВФ) находятся в активном химическом и изотопном взаимодействии с осадочными породами, содержащими органическое вещество (ОВ) и продукты его трансформации. Их водная фаза образована обычными пластовыми водами, вскрываемыми эруптивным аппаратом грязевого вулкана, представляющим собой сложную систему многочисленных разрывных нарушений. На систему вода–порода–ОВ–газ влияет целый комплекс внешних и внутренних факторов и процессов, каждый из которых вносит свой вклад.

Особенности химического состава подземных вод традиционно используются гидрогеологами и геохимиками в качестве критериев их типизации или классификации. Однако воды эти состоят из компонентов разного рода – растворителя (H_2O) и растворенных в нем разнообразных веществ. Каждый из этих компонентов может иметь свое происхождение и изотопную специфику, так что универсальной геохимической систематики подземных вод не существует. Одни исследователи, как Н.К. Игнатович [1885-1950], В.И.Сулин [1896-1996], Н.И Толстихин [1896-1992], основывали предлагавшиеся ими гидрохимические классификации прежде всего на особенностях минерализации вод – ее типе и величине. Другие же, вслед за В.И.Вернадским [1863-1945] – например, В.И. Иванов [1909-1987], В.И. Кононов [1932-2005], – считали главным критерием разделения подземных вод на генетические типы состав газов, растворенных в них и выделяющихся при разгрузке. Выяснить же реальные условия образования конкретных разновидностей подземных флюидов, в том числе грязевулканических, и источники их различных компонентов можно только при комплексном изучении их состава, причем не только химического, но и изотопного.

В данной главе рассматриваются основные черты химического состава кавказских грязевулканических флюидов путем анализа соотношений в них концентраций разных компонентов и их общей минерализации, а также состава газов, выделяющихся из них при разгрузке. Как известно [Крешков, 1976; и др.], растворы, в которых предполагается отсутствие взаимодействий между частицами со-

ставляющих веществ, а химический потенциал каждого компонента просто зависит от концентрации, называют *идеальными*. В отличие от них, в реальных растворах электролитов и в том числе в подземных водах этот потенциал зависит и от концентрации посторонних ионов. С учётом взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора, эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов, называемая активностью раствора (a), отличается от его общей минерализации (c) на величину $a/c = \gamma$ – коэффициент активности раствора. Мерой электрического взаимодействия между всеми ионами в растворе является так называемая ионная сила (μ), величина которой зависит от концентрации и зарядов всех ионов, присутствующих в растворе. Она равна полусумме произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2$$

С увеличением ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается, но после достижения некоторого минимального значения при дальнейшем ее увеличении возрастает.

Вызываемое этим изменение растворимости отдельных компонентов при росте общей минерализации раствора наглядно проявлено, например, в поведении ионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} в сероводородных водах черноморского побережья Кавказа (рис. 4.1), что показал А.Н. Огильви ещё в начале прошлого века. При смешении пресной и минерализованной вод получается серия промежуточных по величине минерализации вод. Их состав описывается уравнениями прямых $y = ax + b$, где x и y — содержания двух каких-либо составных частей в данном объёме воды. На рис. 4.1 видно, что с увеличением минерализации концентрации ионов, входящих в состав раствора, сначала возрастают. Однако при достижении минерализации $\sim 13,5$ г/л поведение ионов HCO_3^- и Ca^{2+} имеет обратную тенденцию — доли этих ионов уменьшаются (в процессе осаждения карбонатов), тогда как концентрация SO_4^{2-} резко возрастает (указывая на процесс десульфати-

зации – разрушения сульфатов в породах [Крайнов и др., 2004]). Поэтому прямолинейная зависимость, вероятно, описывает довольно редкие случаи.

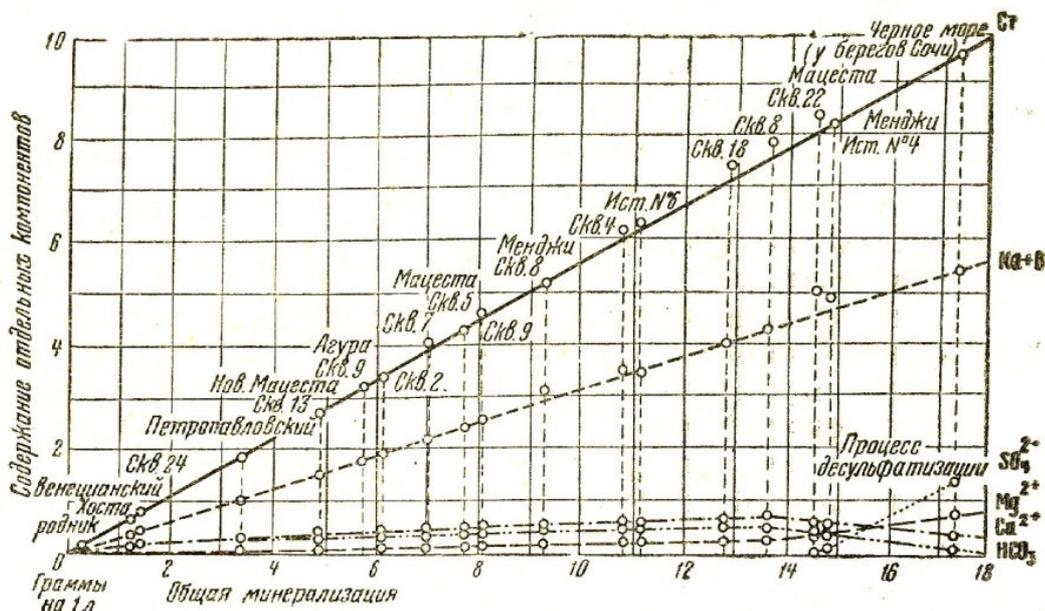


Рис. 4.1. График смещения А.Н. Огильви для сероводородных вод Черноморского побережья Кавказа (цит. по [А.М.Овчинников, 1947, стр.38]).

Смещение вод различного состава и разной минерализации представляет собой сложное физико-химическое явление, которое изменяет состав воды и приводит к нарушению физико-химического равновесия между подземными водами и вмещающими породами, что может провоцировать как усиление растворения вмещающих пород, так и его ослабление вплоть до выпадения соединений из растворов. С этим процессом нередко связана вторичная известковистость, загипсованность и засоленность пород водоносного горизонта. Выпадение солей в осадок может наблюдаться и при повышении минерализации воды в результате упаривания. Минерализация вод и химический состав газовой фазы грязевых вулканов Кавказского региона обсуждалась во многих публикациях [Гуляева, 1939; Ковалевский, 1940; Алиев, Буниат-Заде, 1967, 1969; Якубов и др., 1971б, 1980; Лагунова, Гемп, 1978; Рахманов, 1987; Коллодий 1983; Лаврушин и др., 1996, 2005; Гулиев и др., 2004; Алиев и др., 2009] и др. Ниже мы обсудим ее с учетом этих данных на основе результатов исследований, проведенных нами в 2001-2013 гг. Эти результаты полностью приведены в Приложениях 2 и 3, а в тексте сгруппированы в таблицах 4.1.1, 4.1.2, 4.2.1, 4.3.1, 4.3.2.

4.1. Керченско-Таманская провинция

Грязевулканические флюиды этой провинции характеризуются, главным образом, по результатам их опробования нами на Таманском полуострове в 2001 и 2009 гг., а также данным из опубликованных работ [Гемп и др., 1970, 1978; Лагунова, Гемп, 1978; Лаврушин и др., 1996, 2003, 2005; Лаврушин, 2012; Kikvadze et al., 2010; Киквадзе и др. 2014].

Всего в Керченско-Таманской провинции было опробовано 28 вулканов (рис. 2.1.2), в том числе 19 в разные годы. Результаты химических анализов взятых нами в КТП 50 образцов водной и газовой фаз ГВФ приведены в Приложениях 2 и 3, а интегральные характеристики обследованных вулканов – в таблицах 4.1.1 и 4.1.2.

Температуры ГВФ варьируют от 16,6 до 30,3°C, различаясь даже на одном вулкане почти на 10°C. Опробование грязевых вулканов проводилось в летний период и, поскольку при малом дебите сальз возможен инсоляционный прогрев воды, более реальными кажутся наименьшие значения. Такие низкие температуры резко отличают ГВФ от парогазовых струй «магматических» вулканов, указывая на иные Р-Т условия формирования исследуемых грязевулканических флюидов (подробнее температурные характеристики ГВФ рассматриваются в главе 6).

Значения pH в ГВФ таманских вулканов щелочные – до 9,46 в водах вулкана Гнилая, и только в воде гв Южно-Нефтяного pH = 6,34 (Приложение 2), значения Eh варьируют от -318 до +220 Мв.

4.1.1. Минерализация флюидов

Величина минерализации грязевулканических флюидов КТП широко варьирует – от 0,27 до 28,40 г/л (Приложение 2), составляя в среднем 13,26 г/л, причем на Керченском полуострове диапазон ее вариаций заметно уже (11,0-14,47

Таблица 4.1.1. Химический состав водной фазы грязевулканических вод КТП (среднее по вулкану за период опробования)

№ на рис.2.1.2	Место отбора пробы (грязевого вулкан, гв)	число обр.	период опробования	Т°С	рН	Мин-я, г/л	Концентрация, г/л			Концентрация, мг/л				Тип вод по ф-ле Курлова	Источник сведений *)
							HCO ₃	Cl	Na	SO ₄	K	Ca	Mg		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Таманский полуостров															
1	Семигорский гв.	4	1994-2009	22,7	8,0	10,50	5,48	1,81	2,94	59,19	24,00	44,39	17,91	HCO ₆₃ Cl ₃₆ /Na ₉₇	1,2,3
2	Гладковский гв.	4	1967-2009	21,6	7,4	20,03	0,35	11,85	5,99	9,01	250,15	1406,14	113,90	Cl ₉₈ /Na ₇₇ Ca ₂₁	1,2,3
3	Шуго гв.	4	1968-2009	21,0	7,7	18,87	3,92	8,10	6,41	46,80	89,56	61,47	74,20	Cl ₇₈ HCO ₂₂ /Na ₉₇	1,2,3
4	Восток гв.	2	2001-2009		8,1	11,04	4,20	3,21	3,34	75,37	36,74	32,99	50,56	Cl ₅₆ HCO ₄₃ /Na ₉₆	1,2
5	Бугазский гв.	5	1967-2009	21,6	8,4	14,18	6,24	2,49	4,22	35,79	57,97	30,08	70,13	HCO ₅₉ Cl ₄₁ /Na ₉₆	1,2,3
6	Поливадина гв.	2	1994-2001	18,2	8,0	12,82	5,56	3,03	4,05	5,89	68,60	53,10	69,90	HCO ₅₂ Cl ₄₈ /Na ₉₅	1,2
7	Карabetова гора гв.	4	1968-2009		8,0	13,41	7,12	2,19	3,79	13,49	39,91	23,81	36,32	HCO ₆₅ Cl ₃₄ /Na ₉₈	1,2,3
8	Шапурский гв.	3	1994-2009	21,6	7,9	17,88	4,78	6,18	6,69	29,75	41,76	33,90	45,09	Cl ₆₉ HCO ₃₁ /Na ₉₈	1,2
9	Южно-Нефтяной гв.	3	1994-2009	30,3	6,6	0,55	0,26	0,11	0,04	12,24	13,80	84,85	17,44	HCO ₅₇ Cl ₄₀ /Ca ₅₆ Na ₂₅ Mg ₁₉	1,2
10	Северно-Нефтяной гв.	1	1994		7,9	14,20	3,39	6,10	4,50	10,10	39,30	90,20	6,10	Cl ₇₆ HCO ₂₄ /Na ₉₈	2
12	Центральные (Восточные) Цимбалы гв.	2	1968-2009	25,0	8,5	11,88	3,29	4,47	3,93	14,08	30,03	40,31	36,43	Cl ₇₀ HCO ₃₀ /Na ₉₇	1,2,3
13	Западные Цимбалы гв.	2	2001-2009	23,3	8,1	7,33	4,64	2,70							1,2
14	Кучугурский гв.	3	1994-2009		7,0	18,48	3,20	5,79	5,50	3233,97	39,80	288,18	334,54	Cl ₅₈ SO ₂₄ HCO ₁₉ /Na ₈₅ Mg ₁₀ Ca ₅	1,2,3
15	Чушка гв.	3	1994-2009	18,0	7,7	11,23	3,60	3,71	3,76	23,16	28,00	33,31	34,22	Cl ₆₄ HCO ₃₆ /Na ₉₇	1,2
17	Фанталовский гв.	1	2001		7,1	28,40	1,36	16,12	10,53	9,90	93,00	130,30	160,50	Cl ₉₅ HCO ₅ /Na ₉₆	2
18	Синяя Балка гв.	3	1968-2001		9,0	12,15	3,67	4,18	4,16	113,25	34,13	18,70	14,10	Cl ₆₅ HCO ₃₃ /Na ₉₉	2,3
19	Гнилая гв.	5	1968-2009	25,3	8,7	13,01	2,95	5,46	4,62	30,95	10,61	57,99	39,73	Cl ₇₆ HCO ₂₄ /Na ₉₇	1,2,3
20	Миска гв.	2	1994-2001		8,1	14,94	1,99	7,17	5,40	258,55	30,80	13,30	88,30	Cl ₈₄ HCO ₁₄ /Na ₉₇	2
21	Сопка гв.	1	2009	25,5	8,8	9,19	1,83	3,05	2,90	1200,57	12,85	9,74	10,87	Cl ₆₁ HCO ₂₁ SO ₁₈ /Na ₉₉	1
22	Голубицкий гв.	1	1994		7,9	12,70	1,23	6,88	4,13	20,50	101,50	110,50	203,00	Cl ₉₀ HCO ₉ /Na ₈₉ Mg ₈	2
23	Киевский гв.	1	1994		7,9	7,30	2,51	4,51		19,21		76,20	146,00		2
Керченский полуостров															
24	Булганакская гв.	3	1968		8,7	14,47	5,38	4,16	4,66	133,00	36,00	38,33	34,67	Cl ₅₆ HCO ₃₄₂ /Na ₉₈	3
25	Владиславский гв.	1	1968		8,0	11,80	2,02	5,48	4,17		15,00	48,00	41,00	Cl ₈₂ HCO ₃₁₈ /Na ₉₇	3
26	Насырский гв.	1	1968		8,0	13,70	2,72	6,09	4,77		18,00	55,00	71,00	Cl ₇₉ HCO ₃₂₁ /Na ₉₆	3
27	Тарханский гв.	1	1968		7,8	13,70	4,74	4,37	4,20		104,00	210,00	61,00	Cl ₆₁ HCO ₃₃₉ /Na ₉₂ Ca ₅	3
28	Еникальский гв.	1	1968		8,0	11,00	6,01	1,61	3,20	38,00	22,00	26,00	43,00	HCO ₆₈ Cl ₃₁ /Na ₉₇	3

*) 1 - Эта работа, 2 - Лаврушин и др., 2005, 3 - Лагунова, Гемп, 1978

г/л) (Табл. 4.1.1). В пробах, отобранных из разных сальз в пределах одной грязе-вулканической постройки, минерализация вод слегка различается, вероятно, из-за неодинакового разбавления пресными атмосферными осадками или – в бессточных сальзах – упаривания на солнце. Самые высокие значения минерализации обнаружены в водах гв Фанталовского. Высоки они и на вулкане Гладковском – около 20,0 г/л. Наиболее низкая минерализация флюидов – 0,27 г/л – отмечена на гв Южно-Нефтяном, где наблюдается выделение нефти. По мнению некоторых исследователей [Коллодий, 1983; Дислер, 1986], формирование таких флюидов происходит в результате выделения конденсационной воды из ее паров, содержащихся в пластовых углеводородных газах, которые при быстром подъеме к поверхности сильно охлаждаются из-за их адиабатического расширения за счет снижения давления (cooling-effect). Нет в керченско-таманских ГВФ и никакой пространственной упорядоченности.

Опробование вулканов в течение 41 года показало степень изменчивости общей минерализации ГВФ во времени. На рис. 4.1.1 видно, что из 10-ти вулканов на 9 разница ее величин не больше 10%, при том, что опробовались не всегда одни и те же сальзы. Однако на вулканах Синяя Балка и Кучугурском минерализация вод колеблется сильнее. На Кучугурском это связано с отбором пробы из боковой сальзы (в ее воде отмечены аномально высокие содержания сульфат-иона), поскольку центральная сальза после недавнего извержения бездействовала. На гв Синяя Балка причины разной минерализации вод не совсем ясны; возможно, они связаны с активностью вулкана. Но, даже учитывая возможность испарения воды в сальзах и то, что на Тамани далеко не всегда опробовались одни и те же выходы, можно говорить как об однообразии химического состава грязевулканических вод на полуострове, так и его постоянстве во времени.

Тип минерализации вод (компоненты солевого состава). Большинство грязевулканические воды КТП принадлежат к Cl/Na, Cl-HCO₃/Na^{*)} и реже к

^{*)} здесь и ниже ионы перечисляются в порядке убывания концентраций в мг-экв.%

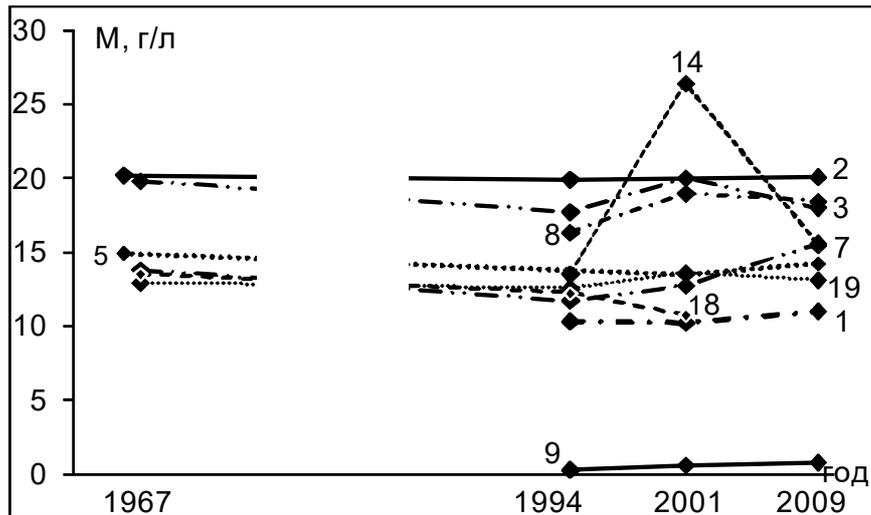


Рис. 4.1.1. Колебания общей минерализации (М, г/л) вод грязевых вулканов Таманского полуострова во времени. Цифрами обозначены вулканы: 1 - Семигорский, 2 - Гладковский, 3 - Шуго, 5 - Бугазский, 7 - Карabetова гора, 8 - Шапурский, 9 - Южно-Нефтяной, 14 - Кучугурский, 18 - Синяя Балка, 19 - Гнилая Сопка.

$\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$ типам (табл. 4.1.1), и только воды одного – Южно-Нефтяного вулкана относятся к $\text{HCO}_3\text{-Cl/Ca}$ типу, отличаясь, как отмечено выше, от остальных еще и наименее минерализованной водой. Ниже для краткости при указании концентрации компонента его символ часто приводится в квадратных скобках, например, $[\text{Cl}^-]$ и т. п. В распределении их по типам, как и по М никакой закономерности не видно.

Концентрация $[\text{Cl}^-]$ в водах грязевых вулканов всегда прямо пропорциональна их общей минерализации. На рисунке 4.1.2а, построенном по осредненным данным для каждого вулкана, показан этот вполне естественный статистически значимый тренд ($R = 0,846 > R_{\text{крит}}^{0.05} = 0,388$ при $n = 26$). Даже если исключить экстремальные значения, обнаруженные на вулканах Южно-Нефтяной и Фанталовский, то тренд не перестает быть значимым: $R = 0,697$, $n = 24$. Однако по содержанию хлора (до 8,0 г/л), ГВФ большинства грязевых вулканов КТП преснее морской воды, в которой $[\text{Cl}^-] \sim 20$ г/л [Хорн, 1972]. Если бы первоначально седиментационные воды Индоло-Кубанского бассейна имели нормальную морскую соленость, то затем они должны были быть разбавлены пресной водой в 3-6 раз. Это согласуется с моделью развития грязевого вулканизма как следствия иллити-

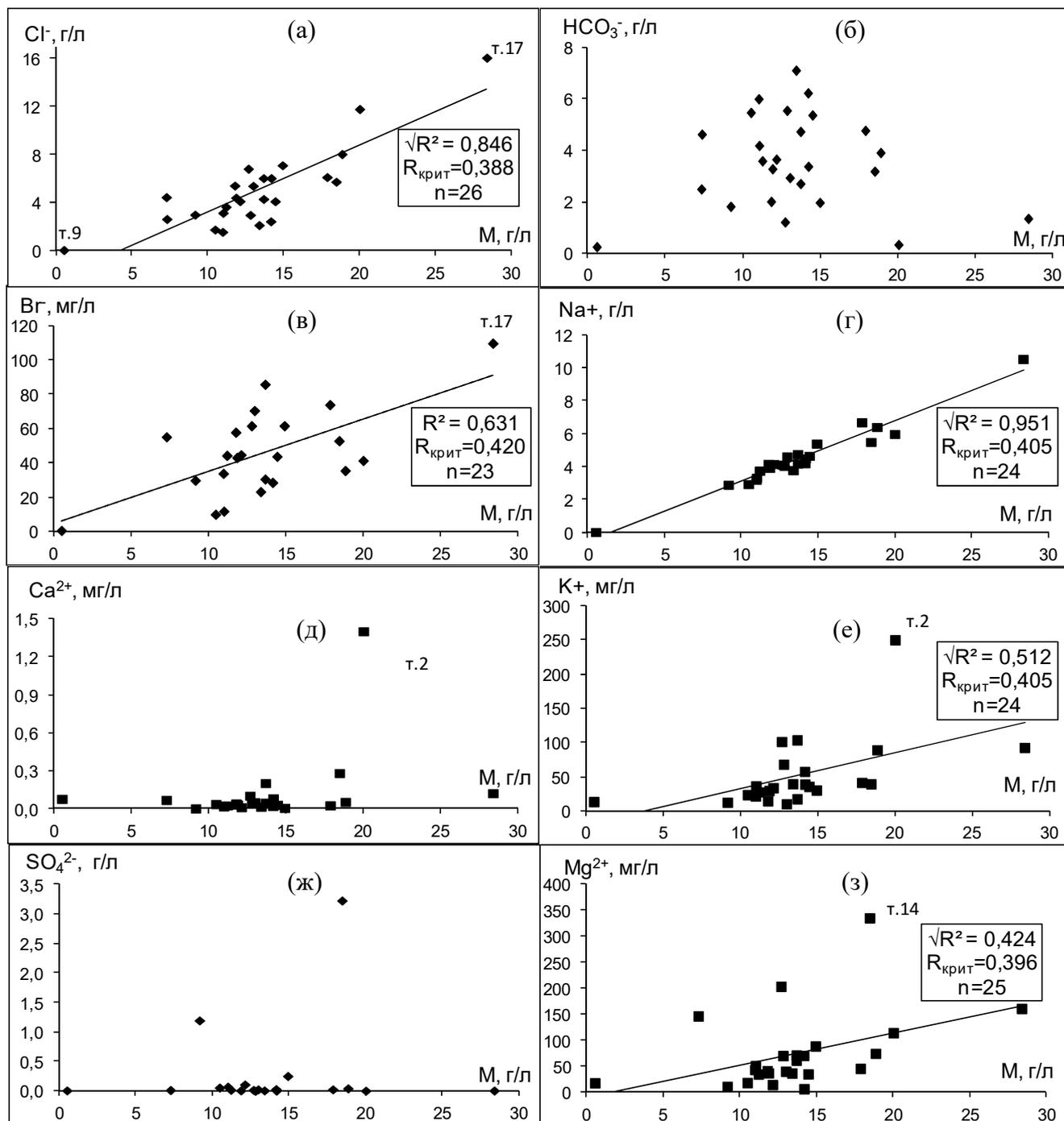


Рис. 4.1.2. Соотношения величины минерализации ГВФ Таманского полуострова с концентрациями ионов [Cl] (а), [HCO₃] (б), [Br] (в), [Na] (г), [Ca] (д), [K] (е), [SO₄] (ж), [Mg] (з). Линиями показаны статистически значимые тренды. Оцифрованы фигуративные точки некоторых грязевых вулканов согласно графе 1 таблицы 4.1.1.

зации смектита, которая сопровождается выделением в поровое пространство маломинерализованных кристаллизационных вод. К аналогичным результатам могло бы привести участие в формировании грязевулканических флюидов конденсационной воды, что предполагается на гв Южно-Нефтяном. Исключениями являются вулканы Фанталовский и Гладковский. В их водах концентрации Cl-иона повышаются до ~16 г/л и 12 г/л, а общая минерализация достигает ~28 г/л и 20 г/л, соответственно. Эти вулканы отличаются от остальных сравнительно высокими содержаниями и главных катионов – Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Таким же образом, как хлор, ведет себя и бром, содержание которого в ГВФ растет с величиной минерализации (рис. 4.1.2в). Отношение Cl/Br (в морской воде оно ≈ 292 , по [Хорн, 1972]) в пробах Таманского полуострова меняется от 55 до 365, в среднем составляя 140, а Керченского – от 48 до 144. Выше «морского» это отношение лишь в сальзах вулканов Восток, Гладковский и Южно-Нефтяной. В процессе метаморфизации седиментогенных вод это отношение уменьшается до 100 и ниже, а при выщелачивании соленосных толщ оно может увеличиваться до $n \cdot 1000$ [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004], так что превышающие «морское» значения этого параметра указывают на некоторое присутствие таких отложений в зоне циркуляции вод. Обнаружена обратная корреляционная связь между величиной отношения Cl/Br и содержанием HCO_3^- -иона, уже отмечавшаяся ранее [Лаврушин и др., 2003].

Гидрокарбонат-ион – второй по значимости анион в грязевулканических водах. Его содержание меняется от ~0,1 до 7,4 г/л, составляя в среднем 3,3 г/л (по 21 вулкану). Самые высокие его концентрации отмечены на западе и юго-западе Таманского полуострова – в вулканах Карabetова гора и Бугазский, тогда как в центральной и северной частях полуострова содержания этого компонента относительно низки. В отличие от хлор-иона, содержание HCO_3^- не коррелирует с величиной минерализации: на рис. 4.1.2б никакого значимого тренда не проявляется, $R = 0,01 < R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,388$ при $n = 26$ (см. таблицу 4.1.1). Это может быть следствием неоднородности общей выборки: фигуративные точки с $M < \sim 13,5$ г/л от-

вечают условиям, при которых растворимость карбоната кальция с ростом общей минерализации ГВФ увеличивается, а при ее дальнейшем росте падает, как показано на рис. 4.1. Но у карбонатов возможны и другие причины иного, чем у хлоридов, поведения их концентраций, что будет рассмотрено ниже. Здесь же в этой связи отметим существование естественной антибатной связи содержаний HCO_3^- и Cl^- - ионов.

Содержания SO_4^{2-} -иона в водах невысоки. В большинстве случаев они варьируют от 1,5 до 210 мг/л, и только в одиночных пробах из двух вулканов (Сопки и Кучугурского) его концентрации достигают 1,2 и 8 г/л, соответственно (см. Приложение 2). Также, повышенным содержанием этого иона 375 мг/л отмечается сопка Андрусова (гв. Булганакский). Происхождение таких повышенных концентраций этого иона неясно. В вариациях же $[\text{SO}_4]$, как и $[\text{HCO}_3^-]$, никакой значимой корреляции с величиной минерализации не обнаружено (рис. 4.1.2ж).

Среди катионов в грязевулканических водах преобладает Na. Его концентрации в водах большинства вулканов варьирует от 2,9 до 10,5 г/л (Приложение 2), в среднем составляя 4,6 г/л для 20 вулканов. Только в водах Южно-Нефтяного вулкана содержание иона Na^+ аномально низко (9 мг/л). Ионы K^+ , Mg^+ и Ca^{2+} имеют подчиненное значение. Из них преобладающим для большинства вулканов является Mg^+ -ион, доля которого меняется от 1 до 12 мг-экв%. Но на вулканах Гладковском и Южно-Нефтяном вклад Ca^{2+} достигает 21 и 58 мг-экв. %, соответственно. В целом, в поведении $[\text{Ca}^{2+}]$ в таманских ГВФ никакой тенденции не видно (рис. 4.1.2д), тогда как величины $[\text{Na}]$, $[\text{K}]$ и $[\text{Mg}]$, как и $[\text{Cl}]$, прямо пропорциональны общей минерализации (рис. 4.1.2г, е, з). Это отвечает представлению о связи хлоридов с поглощенным в осадках морским солевым комплексом и поддерживается аналогичным поведением $[\text{Br}]$ (рис. 4.1.2в). Так же ведет себя и литий.

Наряду с уже названными компонентами, воды грязевых вулканов содержат В, Rb, Sr, Ba. Их концентрации, как и лития, оказываются существенно выше в самой южной группе таманских вулканов – Гладковском, Семигорском, Шуго,

Восток, пространственно тяготеющих к горному сооружению Большого Кавказа. Обогащение грязевулканических вод такими микрокомпонентами происходит, вероятнее всего, в результате их десорбции из обменного комплекса глин. Корреляции содержаний микрокомпонентов в воде с концентрацией хлор-иона не обнаружены, так что считать их следствием концентрирования или разбавления вод грязевых вулканов формально нельзя. Содержания же бора с ростом концентрации гидрокарбонат-иона повышаются, что отмечалось и ранее [Гуляева, 1939; Лагунова, 1974].

4.1.2. Состав газовой фазы

Состав газов, выделяющихся на грязевых вулканах Таманского полуострова, характеризуется, главным образом, по результатам их опробования в 1994-2009 гг., приведенным в Приложении 3. Особенности состава газов грязевых вулканов Керченского полуострова характеризуются по данным из работ [Альбов, 1956; Гемп и др., 1970; Лагунова, 1974].

Концентрации главных компонентов. Главный компонент газовой фазы ГВФ КТП, как и у большинства «амагматических» грязевых вулканов – *метан*. В пробах Тамани концентрация метана, $[CH_4]$, варьирует от 73,4 до 96,3% об. (см. табл. 4.1.2. и Приложение 3), в среднем составляя 89,2 % об. ($n = 58$). Кроме CH_4 , в газах некоторых таманских вулканов (Шуго, Северно-Нефтяной, Шапурский и Поливадина) – присутствует примесь до 5% об. тяжелых углеводородов, ТУ, а в их сальзах на поверхности иногда отмечаются пленки нефти.

На Керченском полуострове содержания метана в западной группе вулканов – Владиславовском, Хырсыз-Шыбан, Насырском – изменяются в сходном с таманским диапазоне от 88,2 до 97,8%. об. [Лагунова, 1974]. Однако в газах вулканов восточной группы – Булганакских, Тарханского, Еникальского и других – этот диапазон шире: $[CH_4]$ меняется от 8,1 до 99,4% об. В незначительных количествах присутствуют и тяжелые углеводороды – в основном, в газах тех вулка-

Таблица 4.1.2. Химический состав газов грязевых вулканов КТП

№ на рис.2.1.2	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	Год/период опроб.	Концентрация, % об.			Концентрация, ppm			Источник сведений *)
			CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂	He	Ar	
1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Таманский полуостров									
1	Семигорский гв.	1966-2009	78,7-94,8	6,87-17,34	0,76-1,62	0,6-20	94-1410	272-450	1,5,6
2	Гладковский гв.	1966-2009	91,50-96	0,4-1,24	2,93-4,64	0,6-30	850-1630	272-430	2,5,6
3	Шуго гв.	1966-2009	85,5-94,07	4,5-14,1	0,4-1,49	1-470	22,5-70	86,1-130	2,4,5,6
	Скв. у подножья гв. Шуго	1966-1967	98,9	0,3	0,6		20	70	4
4	Восток гв.	2001-2009	89,53-91,11	6,9-8,15	0,74-0,83	2-44	200-360		5,6
5	Бугазский гв.	2001-2009	89,61-93,88	5,45-6,4	0,67-0,96	2-20	37,3-360		5,6
6	Поливадина гв.	1994-2009	79,56-87,59	11,89-15,9	0,52-0,95	3-9	9,8-16,5	106	5,6
7	Карabetова гора гв.	1966-2009	61,1-83,8	9,3-37,0	0,5-5,4	2-9	30-1520	80	2,4,5,6
8	Шапурский гв.	1994-2009	91,92-95,31	4,2-6,7	0,081-0,8	2-9	9-11,5	415	5,6
9	Южный Нефтяной гв.	2001-2009	82,43-93,39	5-3-6,13	0,48-0,71	17	7,1-25		5,6
10	Северно-Нефтяной гв.	2009	85,69	7,2	1,36	12	8,6		6
12	Центральные(Восточные) Цимбалы гв.	2001-2009	94,66-95,44	1,59-1,8	0,95-2,82	2-17	68,00		5,6
13	Западные Цимбалы гв.	2009	91,16	4,1	1,78				6
14	Кучугурский гв.	1966-2009	69,9-87,68	7,40-29,2	0,2-4,91	1-450	3-24	77-88	2,5,6
15	Чушка гв.	2001-2009	87,45-96,23	3,04-5,3	0,73-4,83	2-37	17,3-54		5,6
17	Фанталовский гв.	2001	94,66	4,87	0,47	38			5
18	Синяя балка гв.	1994-2001	91,8-97,09	2,34	0,57-1,67	9-90	13,7-35	122	5
19	Гнилая гв.	1994	95,3-98,36	0,5-0,9	0,6-1,47	1,6-40	10-62	193	3,5,6
20	Миска гв.	2001	97,49	1,90	0,61	2,7	18		5
21	Сопка гв.	2001-2009	89,39-91,72	6,7-7,32	0,61-1,05	910	47-81		5,6
Керченский полуостров									
24а	Булганакский гв. (Центральная сопка)	1966-1968	53,9-62,2	37,2-45,1	0,6-1,0				3
24б	Булганакский гв. (Вернадского сопка)	1966-1967	75,5	24,5			90	250	3
24в	Булганакский гв. (Павлова сопка)	1966-1967	58,2-84,4	14,3-41,3	0,5-1,3		60	60-190	3
24г	Булганакский гв. (Трубецкого сопка)	1966-1967	40,2-81,8	17,3-59,5	0,2-0,9		10-110	60-200	3
24д	Булганакский гв. (Ольденбургского сопка)	1966-1967	91,4-92,9	6-8	0,6-1,1		90-100	100-120	3
24е	Булганакский гв. (Андрусова сопка)	1966-1967	90,6	8,6	0,8		140	170	3
25	Владиславский гв.	1966-1967	92,7	1,6-6,6	0,6-2,3		40	70	3
27	Тарханский гв.	1966-1967	8,1-65,5	34-91,7	0,2-1,4		20-80	70-860	3
28	Еникальский гв.	1966-1967	50,9-87,7	11,4-48,4	0,7-0,09		50-60	80-170	3
29	Хырсыз-Шибан гв.	1962-1968	90,9-96,8	0,5-7,6	1,5-2,2				3
30	Приозерная, скв.46 караган-чокрак	1966-1967	90,2	5,1	2,2		40	10	3

*) Источник сведений: 1-Гемп и др., 1970; 2-Ходькова, Гемп, 1970; 3-Лагунова, 1974, 4-Лагунова, Гемп, 1978; 5-Лаврушин, 2012; 6-Эта работа.

нов, в выбросах которых отмечены пленки нефти (например, Насырского [Лагунова, 1974]).

Вторым по значимости компонентом газовой фазы является углекислота. В таманских ГВФ ее концентрация, $[CO_2]$, варьирует от 0,5 до 22,0% об. (см. Приложение 3), составляя в среднем 7,2 % об. ($n = 58$), причем максимальные концентрации CO_2 ($>15\%$) отмечались в 2009 г. на вулканах Карabetова гора, Поливадина, Кучугурский и Семигорский. Концентрация азота в этих газах большей частью не превышает 1,78% об., и только на вулканах Карabetова гора, Кучугурский и Чушка она оказалась выше (3,33, 4,09 и 4,83% об. соответственно).

Концентрация гелия в газах Тамани достигает 1630 ppm (среднее ~ 106 ppm, $n = 54$), а аргона – 450 ppm, будучи в среднем 319 ppm ($n = 19$). Концентрация кислорода не превышает 0,04% об., так что контаминация наших проб воздухом была незначительной.

В газах керченских ГВФ содержание углекислоты варьирует гораздо шире, чем на Тамани – от 0,5 до 91,7% об. (см. табл. 4.1.2). CO_2 присутствует и в свободных газах третичных отложений Керченско-Таманского прогиба, «причем наибольшие ее концентрации – до 10,7% об. – обнаружены в газах тех структур, в котором бурением выявлена сопочная брекчия (Приозерная разведочная площадь, скв.46) [Лагунова, 1974, стр. 1715]. На этой структуре с глубиной содержание углекислоты увеличилось до 45-80% об. [Альбов, 1956], и эту же тенденцию И.А. Лагунова отмечает там же в газах меловых отложений.

Представляется, что именно с поступлением во флюиды углекислоты связано появление HCO_3^- -иона в их водной фазе. Это следует из сопоставления концентрации HCO_3^- -иона в ней с концентрацией CO_2 в газовой. Между сравниваемыми параметрами проявлена статистически значимая положительная корреляционная связь (рис. 4.1.3). Однако при исключении точки вулкана Карabetова гора никакого значимого тренда не видно.

Изменчивость состава газов. В пределах КТП заметны пространственные различия в составе грязевулканических газов (рис. 4.1.4). Неоднократные оп-

робования показали, что содержания углекислоты и метана в ГВФ варьируют во времени, находясь, естественно, в противофазе. Рассмотрим эти флюктуации на примере поведения CO_2 (рис. 4.1.5).

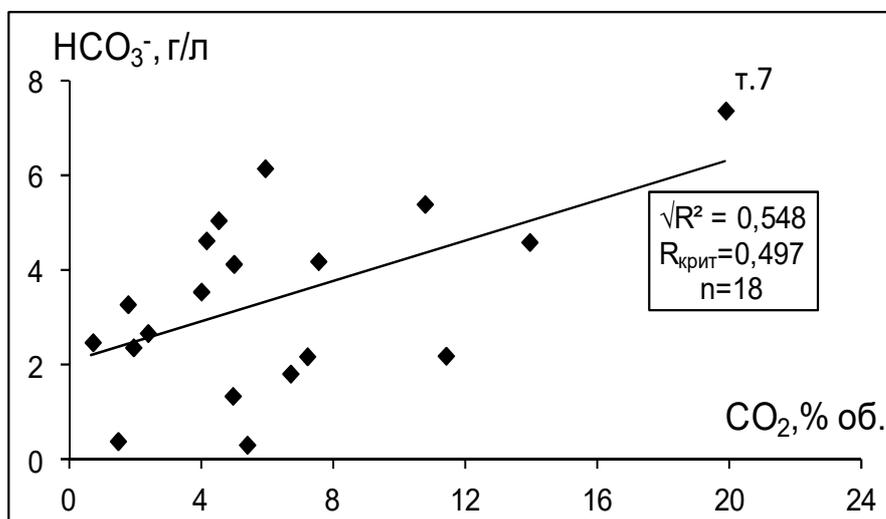


Рис. 4.1.3. Соотношение концентрации HCO_3^- -иона в грязевулканических водах Тамани с концентрацией CO_2 в газовой фазе. Т.7. соответствует вулкану Карabetова гора. Прямая – линия значимого тренда.

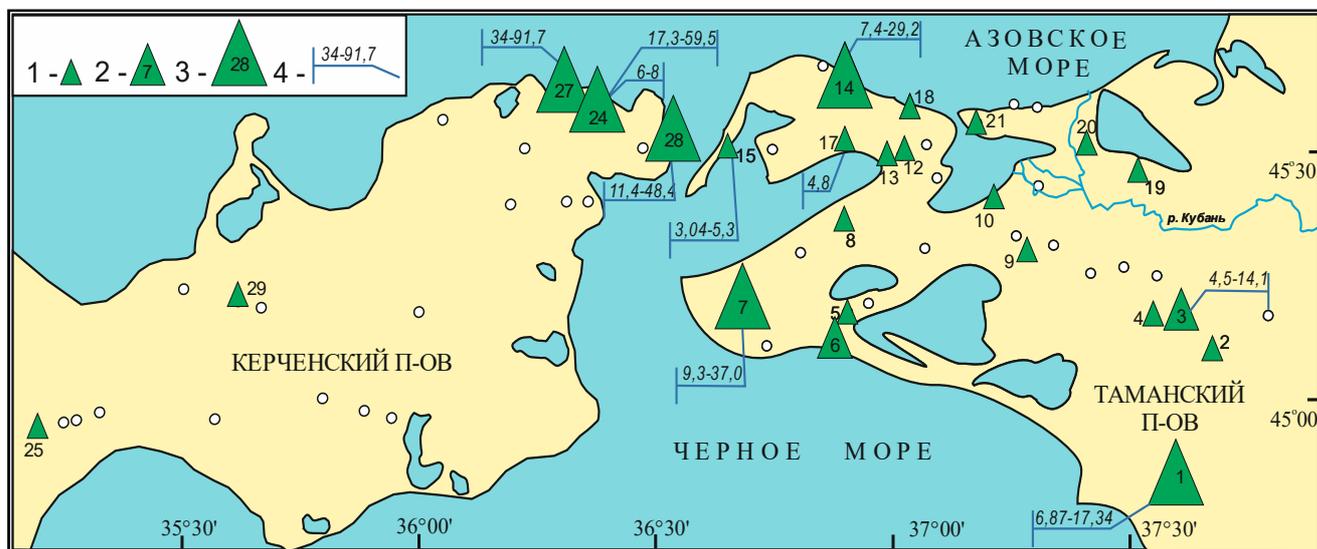


Рис. 4.1.4. Латеральные вариации содержания CO_2 в ГВФ КТП (разновеликие треугольники, оцифрованные согласно графе 1 таблицы 4.1.2). Условные обозначения: 1 – ниже 10% об., 2 – от 10 до 25% об., 3 – выше 25% об., 4 – минимальное и максимальное значение на данном вулкане. Кружки – неопробованные вулканы.

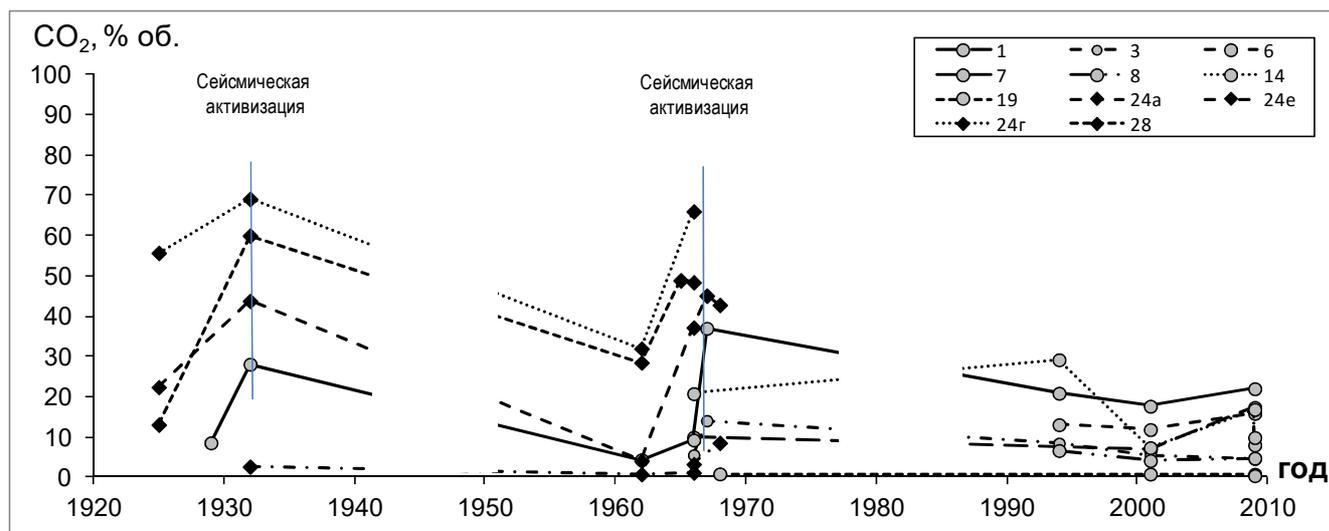


Рис. 4.1.5. Колебания концентраций углекислоты в газах Керченского полуострова (черные ромбы) и Таманского (серые кружки) по нашим и литературным [Гемп и др., 1970; Лагунова, 1974, Лагунова, Гемп, 1978; Лаврушин, 2012; Ходькова, Гемп, 1970] данным. Цифры отвечают перечислению вулканов в графе 1 Приложения 3.

В газах Тамани уже отмечалось [Гемп и др., 1970; Валяев и др., 1985; Шнюков и др., 1986], что концентрация CO_2 в них меняется во времени на 10-25% об. Нами такая, но менее резкая изменчивость наблюдалась на гв Семигорский – при опробовании его центральной сальзы в 1994 г. [Лаврушин и др., 1996], в 2001 г. [Kikvadze et al., 2010] и в 2009 г. концентрация углекислоты составляла около 3, 7 и 17% об., соответственно. *Временная изменчивость* зеркальна для концентраций углекислоты и метана, свидетельствуя о том, что, по крайней мере, один из этих газов поступает в грязевулканические эманации то в большем, то в меньшем количестве.

На многих вулканах (Шуго, Гнилая, Ахтанизовский, Кучугурский, Сопка) центральные сальзы пульсируют и периодически даже пересыхают, хотя из боковых сальз в это же время продолжают выделяться вода и газ. Это необходимо учитывать при рассмотрении латеральной газохимической зональности в пределах постройки или при сравнении данных, полученных в разное время, поскольку на грязевых вулканах по литературным данным далеко не всегда можно определить место взятия пробы.

Детальные *режимные* исследования газового состава с отбором проб каждые 15 минут проводились на вулканах Шуго и Бугазский [Войтов, 2001]. На первом в течение 2-х часов наблюдений концентрации метана хаотически варьировали в диапазоне от 79,0 до 99,7% об., сопровождаясь антибатными изменениями концентраций CO_2 – от 0,2 до 8,0% об. и N_2 – от 0 до 13,3% об. Похожие вариации были отмечены и на Бугазском вулкане. Возможно, вариации состава грязевулканических газов связаны с их фракционированием в неравновесной системе “газ-вода” при восходящем движении флюида. Предполагалось также [Лаврушин и др., 1996], что это можно объяснить участием в формировании грязевулканических флюидов газов из различных источников (резервуаров). Со снижением парциального давления углекислоты, очевидно, связано отмеченное выше в разделе 4.1.1 повышение щелочности вод (рост pH) в этой части полуострова, а возрастание доли метана согласуется с активизацией микробиологических процессов, которой было приписано повышение концентрации NO_2 .

Еще ярче выражена временная изменчивость концентрации CO_2 в ГВФ Керченского полуострова. Повторные опробования Тарханского вулкана показали, что она варьирует в пределах нескольких десятков процентов [Шнюков и др., 1986; Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970]. Такие широкие вариации явно коррелируют с геодинамическим режимом районов ГВМ.

Например, в газах разных сопков (сальз) гв Булганакский (24а, 24е, 24г в Приложении 3) наблюдались «всплески» концентраций CO_2 при сейсмической активизации района в 1932-1933 гг. и в 1965-1967 гг. [Лагунова, 1974]. Они хорошо видны на рисунке 4.1.5. В 1932-33 гг. здесь было зафиксировано 8 землетрясений интенсивностью от 2 до 5 баллов, приуроченных к Феодосийскому и Ялтинско-Алуштинскому очагам, а в 1965 и 1967 гг. зафиксировано по два четырехбальных землетрясения.

На одном и том же грязевом вулкане концентрация углекислоты обычно выше в центральных активно действующих сальзах с большим дебитом, в то время как в относительно малодебитных периферийных выходах ГВФ отмечаются

более высокие концентрации метана и азота (Приложение 3). Например, на вулкане Кучугурский в 2009 г. были взяты пробы газа из центральной и боковой почти бессточной сальзы. В пробе из первой концентрация CO_2 была заметно выше (16,9% об.), чем в боковой (9,9% об.).

Таким образом, временные изменения состава газов, как и его вариации в пределах отдельной грязевулканической постройки довольно значительны и по величине своего диапазона сопоставимы с его латеральной изменчивостью большего масштаба, проявленной на рис. 4.1.4 в виде роста содержания углекислоты в газах вулканов, тяготеющих к Керченскому проливу [Лагунова, Гемп 1978; Шнюков и др., 1986]. Вместе с тем, наша проба на гв. Семигорском показала присутствие до 17% об. CO_2 . Этот вулкан расположен на северном обрамлении Большого Кавказа и приурочен к известнякам мелового возраста. Поэтому результаты наших исследований в 2001 г. и 2009 г. интерпретировать однозначно как признак увеличения $[\text{CO}_2]$ в газах вулканов, тяготеющих к северо-западной окраине Таманского полуострова, все-таки нельзя.

Однако на Керченском полуострове содержания двуокиси углерода тоже возрастают в направлении к проливу (рис. 4.1.4). Булганакские и Тарханский грязевые вулканы на его северо-восточной окраине характеризуются концентрациями CO_2 соответственно до 68,0-92,5 % об. [Альбов, 1956]. Как правило, это наиболее активные вулканы, ГВФ которых характеризуются не только самыми высокими концентрациями CO_2 , но и содержат повышенные концентрации гидрокарбонатов, бора и лития [Ходькова, Гемп, 1970]. Возможно, максимальные концентрации CO_2 связаны с землетрясениями, однако, и в сейсмически спокойные периоды содержания углекислоты в газах этих вулканов тоже больше 30% об. Вулканы же, расположенные в западной части Керченского полуострова, характеризуются содержаниями CO_2 , не превышающими нескольких процентов (рис. 4.1.4).

4.2. Южно-Каспийская (Азербайджанская) провинция

Всего в этой провинции нами в полевых сезонах 2010, 2012 и 2013 г. было опробовано 49 вулканов и еще по 7 вулканам мы использовали данные других исследователей [Лагунова, Гемп, 1978]. Для Азербайджана используется традиционное районирование [Якубов и др., 1971], согласно которому грязевые вулканы группируются в 4 грязевулканических области – Прикаспийскую (2 опробованных вулкана), Апшеронскую (5), Шемахино-Гобустанскую (35) и Прикуринскую (12). Кроме того, была опробована вода из самоизливающей заброшенной промышленной нефтяной скважины, расположенной на нефтяном месторождении Нефтечала близ одноименного вулкана. Их расположение показано на рис. 2.1.3. Результаты анализов образцов водной фазы ГВФ, взятых в Южно-Каспийской провинции нами (61 проба) и предыдущими исследователями (14) приведены в Приложении 2 и 3 и таблице 4.2.1.

Температура вод на выходе варьирует от 9,0 до 23,8 °С, в среднем составляя 16,5°С. Самое низкое значение температуры измерено в водах вулкана Демирчи, а для большинства вулканов характерны температуры вод ~ 15 °С. Как и на Тамани, пробоотбор проводился в летнее время, и не исключен инсоляционный прогрев воды в сользах.

Значения pH в большинстве грязевулканических водопроявлений Азербайджана – от 7,3 до 9,0 а в среднем слабощелочные – 7,9 (n = 72), и только в водах вулканов Нефтечала-Южная (рядом с одноименным месторождением) и Хыдырлы в Прикуринской области и Кайнарджа (Прикаспийская область) они ниже (6,5-6,8). Величины Eh варьируют от –115 до +195 мВ (см. табл. 4.2.1). Самые высокие значения этого показателя отмечались в сользах, слабее всего изливающих воду, в которых, по-видимому, в наибольшей степени проявлены процессы окисления.

4.2.1. Минерализация флюидов

Величина минерализации вод колеблется, согласно [Якубов и др., 1971, 1980] в широком диапазоне значений – от ~8 до ~80 г/л. В большинстве проб ми-

нерализация варьирует от 6,7 до 38,2 г/л (среднее 17,0 г/л), и только на тех же трех вулканах Южная Нефтечала, Хыдырлы, Кайнарджа и Дуздаг она значительно выше (признак присутствия эвапоритов в разрезе), достигая 84,3, 82,0, 63,8 и 47,3 г/л соответственно (с ними среднее сдвигается до 20,3 г/л). Самой низкой минерализацией характеризуются воды вулканов Шемахино-Гобустанской области Баскал (северная группа солей) и Меликчобан.

Грязевые вулканы Азербайджана отличаются очень крупными размерами, достигая сотен метров в высоту и более 1 км в диаметре основания (см. рис. 2.1.4). Выходы грязевулканических флюидов часто образуют отдельные группы, отличающиеся по морфологии и поставляющие на поверхность продукты разного состава, цвета и консистенции (рис. 2.1.5). На одной и той же грязевулканической постройке группы солей могут располагаться на расстоянии друг друга до нескольких сотен метров. Так, в двух разных группах солей вулкана Бахар значения минерализации отличаются на ~20 г/л. Локальную изменчивость состава ГВФ на некоторых вулканах мы рассмотрим ниже.

Как и на Тамани, мы исследовали поведение общей минерализации ГВФ во времени. Результаты повторного опробования показали малую ее изменчивость на большинстве вулканов. Но на вулкане Хыдырлы отмечена ее большая разница в разновременных пробах: в 1968 г. она составила 82,0 г/л при содержании $Cl = 50,5$ г/л [Лагунова, Гемп, 1978], а при нашем отборе в 2010 г – 28,3 г/л при содержании $Cl = 16,2$ г/л. Такой разброс значений, повидимому, является исключением, так как при сравнении наших данных с литературными не исключено расхождение из-за опробования разных солей.

Тип минерализации вод (компоненты солевого состава). Грязевулканические воды принадлежат к разным гидрохимическим типам (по классификации В.А. Сулина – Cl/Na (на 33 вулканах), $Cl-HCO_3/Na$ (на 15) и реже к HCO_3-Cl/Na (на 6) (Приложение 2). На двух вулканах Прикуринской области – Хыдырлы и Нефтечала-Южная – воды относятся к $Cl/Na-Ca$ типу.

По особенностям минерализации в ЮКП можно условно выделить две группы вод: «хлоридную» и «содовую» (см. Приложение 2). К первой отнесены воды хлоридно-натриевого типа с долей хлор-иона более 75 мг-экв. % и минерализацией от 24 до 85 г/л. Вторую составляют воды с меньшей минерализацией – не более 20-24 г/л, относящиеся к хлоридно-гидрокарбонатно-натриевому или гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типам. В этих водах концентрация иона HCO_3^- колеблется от 1,2 до 12,7 г/л, составляя 25–67 мг-экв. %.

В распределении разных вод по площади в ЮКП отмечается пространственная закономерность (см. рис. 4.2.1). «Хлоридные» воды охватывают Прикуринскую область и примыкающие к ней южные районы Шемахино-Гобустанской области, а также встречаются в Апшеронской области и в одном пункте Прикаспийской, т.е. синклинальные структуры и периферию орогена, где осадочный чехол в меньшей степени затронут тектонической активностью (см. Главу 3). «Содовые» же воды (Cl- HCO_3/Na , HCO_3/Na и $\text{HCO}_3\text{-Cl}/\text{Na}$ типов) локализуются на большей части Шемахино-Гобустанской области, встречаясь, однако, и на северо-западе Апшеронской, т.е. тяготеют к зоне максимальной активности тектонических процессов на южном склоне Большого Кавказа (см. ту же Главу 3).

Концентрация [Cl] в водах грязевых вулканов Азербайджана варьирует в очень широком диапазоне величин от 0,7 до 50,4 г/л, в среднем составляя 8,9 г/л. Как и на Тамани, содержания хлор-иона (и Br-иона) в водах прямо пропорциональны их общей минерализации (рис. 4.2.2а,в). Большинство проб воды значительно преснее морской, и только в пробах из 8 вулканов содержания Cl-иона выше, в том числе 5 из Прикуринской области.

Значения отношения Cl/Br меняются от 48 до 370 (гв Нефтечала-Южная). Максимальные встречаются только в сильно минерализованных водах Прикуринской области, но и там они в среднем (221) ниже, чем в «стандартной» морской воде (~300). В Апшеронской и Шемахино-Гобустанской областях они существенно ниже, составляя в среднем 150 и 130, соответственно.

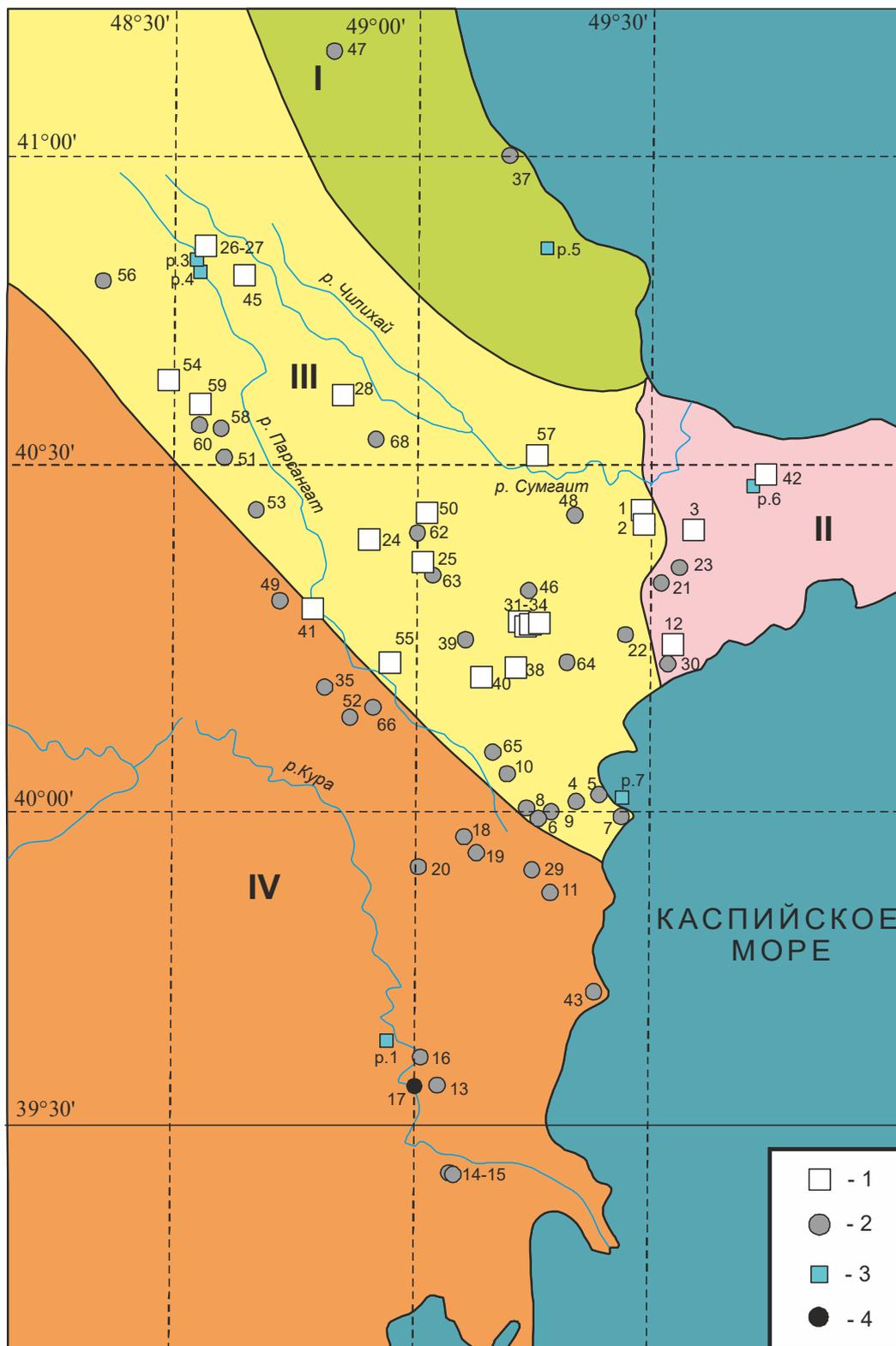


Рис. 4.2.1. Схема вариаций содержаний HCO_3^- в ГВФ Азербайджана. 1–4 места отбора проб воды: 1 – грязевые вулканы с $\text{HCO}_3^- > 25$ мг-экв. %, 2 – то же, но с $\text{HCO}_3^- < 25$ мг-экв. %. Арабские цифры соответствуют графе 1 Приложений. Римскими цифрами обозначены «нефтегеологические» области Азербайджана по [Якубов и др., 1971]: Прикаспийская (I), Апшеронская (II), Шемахино-Гобустанская (III), Прикуринская (IV).

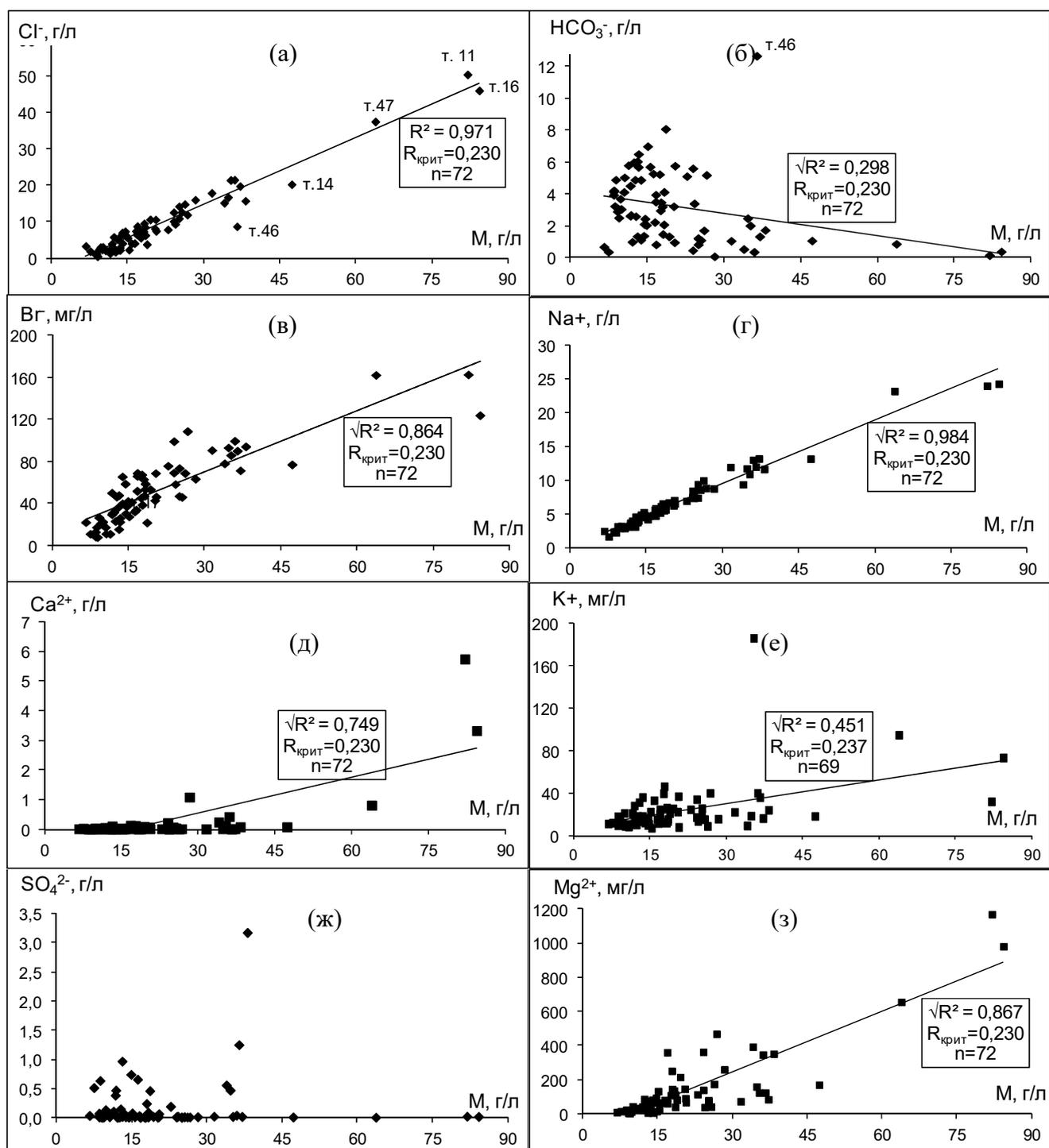


Рис. 4.2.2. Соотношения величины общей минерализации ГВФ Южно-Каспийской провинции с концентрациями ионов: $[\text{Cl}]$ (а), $[\text{HCO}_3]$ (б), $[\text{Br}]$ (в), $[\text{Na}]$ (г), $[\text{Ca}]$ (д), $[\text{K}]$ (е), $[\text{SO}_4]$ (ж), $[\text{Mg}]$ (з). Оцифрованы фигуративные точки некоторых грязевых вулканов согласно графе 1 в Приложении 2.

Гидрокарбонат-ион – как и на Тамани, это второй по значимости анион в грязевулканических водах. Его содержание в 72 из 73 проб меняется от ~0,1 до 8,1 г/л ($[\text{HCO}_3^-]_{\text{средн.}} = 3,0$ г/л, $n = 73$) (см. Приложение 2).

Самые высокие концентрации HCO_3^- 12,8 г/л отмечены в Шемахино-Гобустанской области на гв Чеилахтарма (т.46 на рис. 4.2.2б). Минимальные же концентрации HCO_3^- -иона характерны для «хлоридных» вод, развитых в Прикуринской области. Здесь в водах небольших вулканов Хыдырлы и Нефтечала-Южная концентрации HCO_3^- -иона (~0,1–0,4 г/л) заметно ниже, чем в расположенных поблизости более крупных конусах, например, гв. Калмаз и Дуздаг ~ 1,1 и 2,3 г/л (Приложение 2).

В отличие от вод Керченско-Таманской провинции, где содержание HCO_3^- в ГВФ никак не связано с их минерализацией, в ЮКП ситуация другая. В общей выборке из 72 образцов выявляется показанный на рис. 4.2.2б статистически отрицательная значимая линейная корреляция ($R = 0,298 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,230$ при $n = 72$). От большинства фигуративных точек в ЮКП заметно удалены точки наиболее минерализованных вод вулканов Нефтечала-Южная (т.16), Хыдырлы (т.11), Кайнарджа (т.47) и Дуздаг (т.14), а также точка вулкана Чеилахтарма (т.46). Но даже в случае исключения этих пяти точек корреляция остается значимой ($R = 0,335 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,241$ при $n = 67$). В отдельных же областях, изученных лучше других Прикуринской (17 образцов) и Шемахино-Гобустанской (48) никаких трендов, значимых на уровне 0,05, не обнаружено. Однако в первой на уровне значимости 0,10, как и в общей выборке по ЮКП, проявляется отрицательный значимый линейный тренд ($R = 0,476 > R_{\text{крит}}^{0,10} = 0,412$ при $n = 17$).

Концентрация SO_4^{2-} в водах грязевых вулканов никак не коррелирует с общей минерализацией (рис. 4.2.2ж) и обычно незначительна (менее 60 мг/л). При этом в пространственном распределении сульфат-иона отмечается определённая зональность. В Прикуринской области, где развиты исключительно высокоминерализованные воды Cl/Na, концентрация SO_4 ниже всего и варьирует в интервале от 3,3 до 36,0 мг/л ($[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{средн.}} = 14,0$ мг/л, $n=13$). В вулканах Шемахино-

Гобустанской и Апшеронской областей, где доминируют опреснённые воды, обогащённые ионом HCO_3 , концентрации сульфат-иона разнообразны, характеризуясь более высоким фоном ($[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{средн.}} = 229,3$ мг/л, $n = 47$), а в пробах из вулканов Дашгиль (Шемахино-Гобустанской области) и Шорбулаг (Апшеронской области) достигают даже 0,9 и 3,2 г/л, соответственно (Приложение 2). В этих областях в грязевулканических брекчиях часто встречается пирит. Поэтому здесь сульфат-ион в водах может быть продуктом окисления сульфидов или же поступать в них из загипсованных толщ неогенового возраста, выходы которых наблюдаются в пределах Апшерона и Гобустана. В обоих случаях наблюдаемые концентрации сульфатов должны иметь субповерхностное, а не глубинное происхождение. При контакте с углеводородными флюидами сульфаты грунтовых вод должны быстро выводиться из раствора, восстанавливаясь до сероводорода и осаждаясь в форме сульфидов.

Концентрации катионов Na, K, Mg и Ca в водах азербайджанских грязевых вулканов, как и [Cl], положительно коррелируют с величиной минерализации (рис. 4.2.2г,д,е,з). Среди них резко преобладает натрий – его содержания варьируют от 1,7 до 24,3 г/л ($[\text{Na}^+]_{\text{сред.}} = 6,6$ г/л). Концентрации этого иона не превышают 12,0 г/л в водах вулканов Апшеронской и Шемахино-Гобустанской областей, однако, в Прикаспийской и Прикуринской областях значения $[\text{Na}^+]$ выше, достигая 23,2 и 24,3 г/л на вулканах Кайнарджа и Нефтечала-Южная, соответственно (Приложение 2).

Содержания Ca²⁺, как правило, низкие, варьируя в диапазоне от 0,002 до 0,430 г/л, и только в наиболее минерализованных водах вулканов Хыдырлы, Нефтечала-Южная и Кайнарджа значительно выше – 5,7, 3,3 и 0,8 г/л, соответственно. В сходном диапазоне величин меняются и концентрации Mg²⁺, однако максимальные их величины в тех же вулканах не превышают 1,1 г/л.

Обычно концентрации Mg выше, чем Ca – отношение $[\text{Mg}]/[\text{Ca}]$ достигает 26 (в пробе вулкана Большой Харамы [Лагунова, Гемп, 1978]), а в среднем по 40 определениям составляет 3,2, но в водах 11 вулканов ниже 1, опускаясь до 0,2 (на

вулкане Нефтечала-Южная). При этом в Шемахино-Гобустанской и Прикуринской областей средние значения Mg/Ca заметно выше – соответственно 3,3 ($n = 50$) и 3,7 ($n = 17$), чем в Апшеронской (2, $n = 5$).

Что касается микрокомпонентов, то азербайджанские грязевулканические воды содержат повышенные относительно морской воды концентрации Li, Sr, Fe, Rb, Cs, В. Концентрации В, Rb и Cs при этом не зависят от общей минерализации. Содержания же Br, Sr, Ba, напротив, увеличиваются пропорционально $[Cl^-]$. Обогащение вод этими компонентами является следствием постседиментационных преобразований, происходящих в системе вода–порода. Как считает В.Ю.Лаврушин [2012], обогащение грязевулканических вод такими микрокомпонентами, как Li, В, I, Br, Rb, Cs и т.д., происходит в результате их десорбции из обменного комплекса глинистых минералов из грязевулканической пульпы, который находится в химическом равновесии с составом сопочных вод.

Все вышеизложенные особенности химического состава грязевулканических вод в микромасштабе видны на трех вулканах, где в 2010 г. было взято несколько образцов – на вулканах Дашгиль, Дуздаг и Демирчи (см. Приложение 2).

На вулкане Дуздаг минерализация воды в крупной, почти не изливающейся центральной сальзе (диаметром ~5 м) оказалась в 1,5 раза ниже, чем в небольшой, но активной сальзе, расположенной на удалении ~20–25 м от первой. В менее минерализованной воде концентрации почти всех компонентов ниже, но в разной степени. Например, при разнице суммы солей в 1.5 раза концентрации Cl, В, Na, Ca и Mg в минерализованной воде были выше в 2,1, 1,6, 1,5, 1,9 и 4,1 раза соответственно. Содержания же других компонентов (HCO_3 , F, Si, As, Li, Rb, Mo и SO_4) оказалось таким же, как в относительно опресненной воде или даже меньше.

На вулкане Дашгиль одна проба воды отобрана в центре сопочного поля из сальзы диаметром 0,3 м, активно выделяющей воду и газ (рис. 4.2.3а, т. 4 на рис. 2.1.3, проба № 4-1/10 в Приложении 2), другая – из крупной сальзы диаметром ~15 м, из которой вытекал слабый ручеек (рис. 4.2.3б, т. 5 на рис. 2.1.3, проба 4-2/10 в Приложении 2). В большой сальзе местами отмечалось интенсивное выде-

ление газа. Ранее здесь была установлена одна из станций автоматического контроля за газовыми эманациями вулкана. В отличие от гв Дуздаг, минерализация



Рис. 4.2.3. Вулкан Дашгиль. (а) – сальза в центре сопочного поля вулкана (т.4) согласно графе 1 в Приложении 2, (б) – крупной сальзы диаметром ~15 м (т.5). Фото О.Е. Киквадзе.

воды в крупной сальзе гв Дашгиль оказалась в 1,5 раза выше, чем в воде с сопочного поля. Эта вода также отличалась высокой концентрацией SO_4 (3,1 г/л) и повышенными (в 2,5–3,6 раза) концентрациями Li, HCO_3 и B. Концентрации Ca, Mg, Sr, Ba в ней, напротив, были почти такими же или немного ниже, чем в воде с меньшей минерализацией.

На вулкане *Демирчи* (см. рис. 2.1.5) воды отбирались из сальз, изливающих разную по цвету глинистую пульпу – коричневую (т. 26 на рис. 2.1.3, проба 22-1/10 в Приложении 2) и серую (т. 27 на рис. 2.1.3, проба 22-2/10 в Приложении 2). Расстояние между этими водопроявлениями составляет ~25–30 м. Их вода почти не различается по общесолевому составу. В воде из сальзы серого цвета отмечены более высокие концентрации Ba, Ca, K и Rb. В целом, судя по составу основных компонентов (Cl, HCO_3 , Na, B, Br, F, Si), воды гв Демирчи поступают, скорее всего, из единого резервуара.

Наблюдаемые вариации микрокомпонентов могут быть связаны с различиями состава глинистой пульпы, мобилизуемой восходящим потоком грязевулканических флюидов. Полученные данные не исключают возможности гиперген-

ного изменения солевого состава вод в бессточных или крупных сальзах. Это может быть обусловлено разными факторами – подмешиванием дождевой воды или интенсивным испарением на поверхности земли. Кроме того, дождевые осадки могут вызвать растворение и смыв солей, выступающих на поверхности высохших потоков грязебрекчий. С гипергенным изменением состава воды на гв Дашгиль можно связать повышенную минерализацию и высокие концентрации сульфат-иона, что, скорее всего, связано с упариванием воды на поверхности, а присутствие сульфат-иона – с окислением сульфидов, содержащихся в грязебрекчиях. На гв Дуздаге, казалось бы, пониженную минерализацию воды в крупной сальзе можно связать с прошедшим на кануне дождем. Однако степень разбавления по Cl и HCO_3 здесь сильно различается. Возможно, в данном случае действительно имеем дело с разгрузкой в пределах одного вулкана вод разного состава. В публикациях [Алиев, Буниат-Заде, 1967] приводятся данные о разгрузке вод разного химического состава в пределах сопочных полей некоторых других вулканов (гв Кырых, Дуздаг, Малый и Большой Харами).

4.2.2. Состав газовой фазы

Концентрации главных компонентов. Основным компонентом газовой фазы всех изученных грязевых вулканов Азербайджана является метан. В наших пробах его концентрации варьируют от 85,6 до 97,5% об. (см. Приложение 3), в среднем составляя 93,9% об. ($n = 60$). Из изученных нами 60 вулканов лишь в сальзах трех вулканов Шемахино-Гобустанской области (Гылыч, Матраса и Шихзарли) и гв Ахтарма-Пашалы в Прикуринской области было зафиксировано содержание метана меньше 90%. Кроме CH_4 , в газах большинства вулканов присутствует примесь от 0,01 до 5,8% об. тяжелых углеводородов (ТУ). Содержания ТУ превышали 0,01% об. только в пробах 15 вулканов, а самые высокие – 5,0 и 5,8% обнаружены в газах вулканов Зарат (Хадырзынды-2) и Чеилдаг (северная группа). В большинстве сальз, содержащих ТУ, на поверхности наблюдаются отчетливые нефтепроявления.

Вторым по значимости компонентом газовой фазы является углекислота. Однако по сравнению с керченскими и таманскими грязевулканические газы Азербайджана характеризуются меньшими содержаниями углекислоты от 0,2 % об. до 4% об., изредка достигая ~10% об. Как правило, это наиболее крупные и активные вулканы, которые в большинстве случаев располагаются на Апшеронском полуострове и прилегающих к нему территориях с наибольшими мощностями осадочных образований. Каких-либо закономерных изменений содержания углекислоты в газах разных провинций не видно.

Как и в КТП, сальзы, выделяющие газы с высоким содержанием CO_2 , характеризуются повышенными концентрациями гидрокарбонат-иона в воде. Поступление HCO_3^- в раствор опять-таки кажется связанным с составом сопутствующей газовой фазы, что подтверждается сопоставлением концентрации HCO_3^- -иона с концентрацией CO_2 . На рис. 4.2.4 в ЮКП между этими параметрами отчетливо проявлена статистически значимая положительная корреляционная связь.

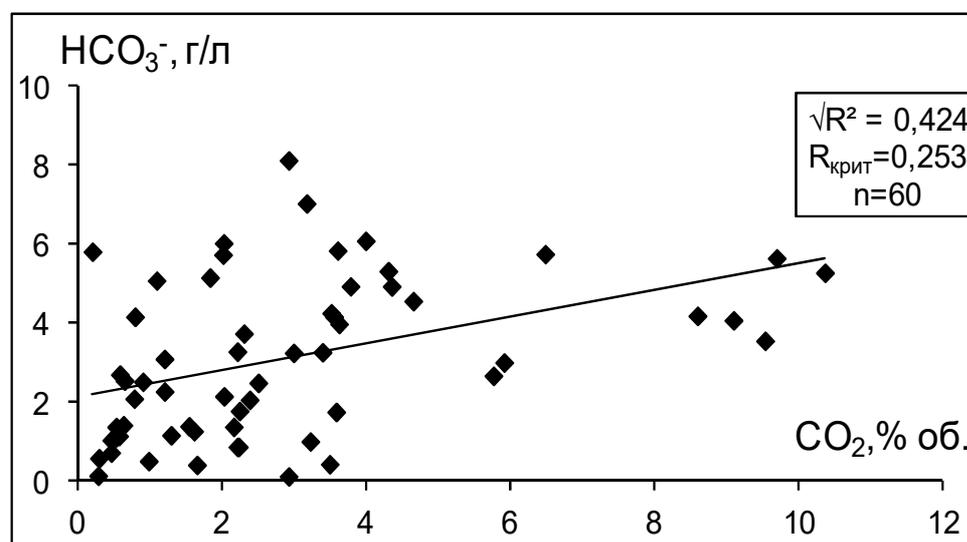


Рис. 4.2.4. Соотношение концентрации HCO_3^- -иона в грязевулканических водах Тамани с концентрацией CO_2 в выделяющейся из них газовой фазе.

Азот в подавляющем большинстве проб содержится в таких же, как и CO_2 , малых количествах – от 0,4 до 5,0% об., превышающих 2 % об. только в 5 пробах из 60. Содержания гелия варьируют от 3 до 850 ppm (среднее ~ 73 ppm, $n = 60$), концентрации ниже 100 ppm свойственны газам Прикуринской области. Концен-

трация кислорода не превышает 0,04% об., так что контаминация проб воздухом незначительна.

Изменчивость состава газов. Газам, отобраным как в разных провинциях Азербайджана, так и в разных сальзах одного вулкана, свойственны определенные различия в газовом составе характерны не только для проб, отобранных в разных провинциях Азербайджана, но даже в различных грифонах отдельно взятого вулкана. Кроме того, содержания газов варьируют и *во времени*.

Пространственная изменчивость. На одном и том же грязевом вулкане в центральных активно действующих сальзах с бóльшим дебитом концентрация углекислоты обычно выше, в то время как в относительно малобитных периферийных выходах характерны более высокие концентрации метана и азота (см. Приложение 3). Например, на вулканах Демирчи, Дашгиль, Чеилдаг, при опробовании разных сальз вариации концентраций метана не превышают 3% об.

Временная изменчивость. Для грязевых вулканов Азербайджана как и на Тамани характерна четкая зависимость их газового состава от интенсивности грязевулканической деятельности. Ранее отмечалось [Гемп и др., 1970], что концентрация CO_2 в газах меняется во времени. Сравнение результатов химического состава газов, отобранных в 1968 и 1971 гг., свидетельствует о сокращении в 1971 г. в составе газа вулкана Дашгиль концентраций углекислоты при соответственном возрастании содержания азота, аргона и гелия в результате резкого затухания грифонной деятельности в 1971 г [Гемп и др., 1970]. Полученные нами значения концентраций газов в 2010 г. для этого вулкана сходны с полученными предыдущими исследователями. Вариации во времени концентраций углекислоты и метана не превышают 2% об. и сопоставимы с величинами в пределах грязевулканического сопочного поля.

4.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район)

Воды кахетинских грязевых вулканов характеризуются по литературным

данным [Лаврушин и др., 1998, 2009, Лаврушин, 2012; Лагунова, Гемп, 1978]. Этими авторами в 1971 и 1997 гг. были опробованы 5 грязевых вулканов и один минеральный источник. Результаты анализов взятых проб приведены в Приложениях 2 и 3 и таблицах 4.3.1 и 4.3.2.

Температура. Как в КТП и ЮКП, температуры воды в сальзах грязевых вулканов Кахетии варьирует от 12 до 20 °С. Более реальными кажутся меньшие значения, поскольку при малом дебите сальз возможен прогрев воды инсоляцией. Такие относительно низкие температуры пульпы, соответствующие температуре нейтрального слоя, на наш взгляд, не столько указывают на небольшие глубины генерации грязи, сколько отражают малые скорости подъема вещества по грязевулканическому каналу.

Значения рН в большинстве грязевулканических водопроявлений Кахетии варьируют от 7,0 до 9,1 а в среднем слабощелочные – 8,09 (n = 5).

4.3.1. Минерализация флюидов

Величина минерализации вод варьирует от 8,6 до 43,2 г/л (см Табл. 4.3.1 и Приложение 2). Она минимальна в водах вулкана Байда. Дважды – в 1971 и 1997 гг. – опробован только вулкан Пховели (в обеих пробах минерализация вод оказалась выше морской 32,4 и 42,3 г/л), так что охарактеризовать изменчивость химического состав всех кахетинских ГВФ во времени нельзя. Примечательно, что воды из нефтяных скважин Грузии характеризуются сходными величинами минерализации – от 30 до 37 г/л [Буачидзе, Мхеидзе, 1989].

Тип минерализации вод (компоненты солевого состава). В химическом составе сопочных вод преобладают Cl⁻, HCO₃⁻ и Na-ионы. Воды вулканов Ахтала, Пховели и Кила-Купра относятся к Cl/Na типу. Вулканы же Байда и Полпой-Теби выделяют воды соответственно HCO₃-SO₄/Na и Cl-HCO₃/Na типов, а источник Пховели характеризуется Cl/Na-Ca составом воды.

Содержание Cl-иона в ГВФ Кахетии варьирует от 0,01 до 25,5 г/л. Максимальные концентрации (~18 – 25,5 г/л) отмечены в водах вулканов Пховели и Ки-

ла-Купра, а вулкан Байда характеризуется очень низкими значениями. В этой малой выборке все же существует значимая положительная корреляция концентраций хлор-иона с минерализацией ($R = 0,988 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,878$ при $n = 5$) (рис. 4.3.1а).

Значения отношения Cl/Br , определенные на вулканах Полпой-Теби и Пховели, – 63 и 148, соответственно – оказались гораздо ниже, чем в морской воде.

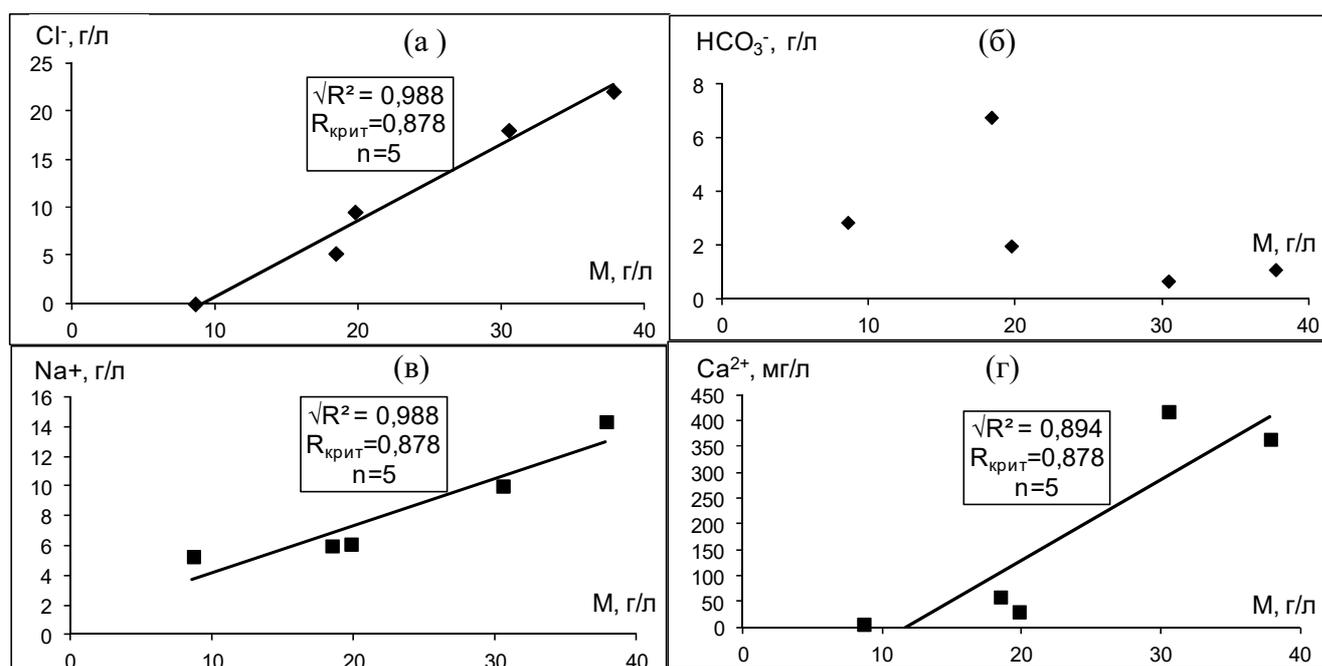


Рис. 4.3.1. Соотношения величины общей минерализации ГВФ Кахетии с концентрациями ионов: [Cl] (а), [HCO₃] (б), [Na] (в), [Ca] (г).

Содержания HCO₃⁻-иона в водах кахетинских вулканов не превышают 6,8 г/л. В отличие Cl-иона, какой-либо корреляционной связи [HCO₃⁻] с минерализацией, как и в КТП, не обнаружено (рис. 4.3.1б).

Основным катионом грязевулканических вод, как и везде, является натрий. Его концентрации в водах грязевых вулканов изменяются от 5,23 до 12,48 г/л, а в водах источника Пховели заметно ниже – 2,5 г/л. При этом отмечается обычная прямая значимая корреляция [Na⁺] с минерализацией (Рис. 4.3.1в). Содержания Ca²⁺ также обнаруживают сходную корреляционную связь с величиной минерализации ($R = 0,894 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,878$, при $n = 5$) (рис. 4.3.1г), в то время как для ио-

нов K^+ , Mg^{2+} статистически значимых зависимостей не найдено. Характерной особенностью вод вулканов Пховели и Кила-Купра являются высокие (относительно магния) концентрации кальция (величина $[Mg]/[Ca]$ варьирует от 0,5 до 0,7), соответственно.

Данные о содержании микрокомпонентов приведены в Приложении 2. Видно, что сопочные воды обогащены относительно морской воды Li, B, Rb, Sr, Cs, а также бором. Каких-либо значимых корреляционных связей микрокомпонентов ни с концентрацией Cl-иона ни HCO_3 -иона не заметно.

Обращает на себя внимание снижение концентраций Li в водах грязевых вулканов Кахетии при удалении от Большого Кавказа с севера (в. Ахтала – 4,65 мг/л) на юг (в. Байда – 0,45 мг/л) при увеличении в этом направлении концентраций Sr, I, Ba и др.

4.3.2. Состав газовой фазы

Газовый состав грязевулканических флюидов СКП характеризуется по результатам опробования 1997 года, приведенным в работе [Лаврушин и др., 2009]. Для сравнения использовались и другие литературные данные [Лагунова, Гемп, 1978; Валяев и др., 1985; Алексеев и др., 1978].

Концентрации главных компонентов. Преобладающим компонентом в газовой фазе, как обычно, является метан (см. табл. 4.3.2). Его содержание, $[CH_4]$, колеблется от ~70 до 99 % об. газовой фазы. Кроме метана, в грязевулканических газах присутствуют и тяжелые углеводороды (ТУ), представленные компонентами до пентана включительно. Как и в других районах, они связаны, в основном, с вулканами, во флюидах которых отмечены пленки нефти (Ахтала и Тюлькитапа). Суммарное количество ТУ невелико – не более 1,2 % об. Исключением являются вулкан Полпой-Теби ($\Sigma ТУ = 9,9\%$ об.), газы которого по химическому облику близки к попутным газам нефтяных месторождений [Алексеев и др., 1978].

Таблица 4.2.1. Химический состав водной фазы грязевых вулканов ЮКП^{*)}

Место отбора пробы (гв область ЮКП)	Число обр.	Год/период опробования	Т°С	рН	Мин-я, г/л	Концентрация, г/л			Концентрация, мг/л				Ф-ла Курлова
						HCO ₃	Cl	Na	SO ₄	K	Mg	Ca	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Прикаспийская	2	2010-2012	13,1-17,4	6,69-7,42	35,3-63,8	0,89-2,04	21,56-37,59	10,92-23,22	14,30	94,9-186,4	123,4-655,8	123,0-813,4	Cl/Na
Апшеронская	5	2010	13,7-18,9	7,65-8,65	9,6-20,5	1,36-5,8	2,41-10,78	2,92-6,56	7,7-961,9	7,8-25,3	11,5-214,8	8,5-106,6	Cl/Na, Cl-HCO ₃ /Na, HCO ₃ -Cl/Na
Шемахино-Гобустанская	48	1968-2012	9,0-23,8	7,35-9,0	6,7-38,2	0,4-12,69	0,7-18,05	1,67-12,015	1,0-3168,1	7,1-46,2	5,0-362,3	4,0-243,9	Cl/Na, Cl-HCO ₃ /Na, HCO ₃ -Cl/Na
Прикуринская	15	1968-2013	15,5-20,3	6,8-9,0	12,2-84,3	0,11-5,22	5,99-50,47	4,05-24,29	3,3-36,0	10,2-73,5	38,0-1169	5,0-5739	Cl/Na, Cl/Na-Ca

^{*)} по данным из [Селецкий, 1991] и этой работы

Таблица 4.3.1. Химический состав водной фазы грязевых вулканов СКП (Кахетинский район)

№ на рис.2.1.6	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв)	число обр.	период опробования	Т°С	рН	Мин-я, г/л	Концентрация, г/л			Концентрация, мг/л				Тип вод по ф-ле Курлова	Источник сведений ^{*)}
							HCO ₃	Cl	Na	SO ₄	K	Ca	Mg		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Ахтала гв, г. Гурджаани	1	1997	20	9,1	19,7	2,00	9,58	6,07	23,80	130,99	31,46	89,48	Cl ₈₉ HCO ₁₁ ⁺ /Na ₉₇	1
2	Пховели гв	2	1971-1997		7,5	37,8	1,12	22,11	14,30	6,55	49,01	365,19	222,28	Cl ₉₇ /Na ₉₄	1,2
4	Кила-Купра гв	1	1997	18,5	7,4	30,5	0,69	18,07	9,97	2,90	35,73	418,66	296,05	Cl ₉₈ /Na ₉₁ Mg ₅	1
5	Полпой-Теби гв	1	1971		8,5	18,4	6,80	5,25	5,95	62,00	32,00	60,00	75,00	Cl ₅₇ HCO ₄₃ ⁺ /Na ₉₇	2
6	Байда гв	1	1997		8,6	8,6	2,88	0,01	5,23	383,00	5,26	7,24	30,10	HCO ₈₅ SO ₁₄ ⁺ /Na ₉₉	1
3	Пховели ист.	1	1997	12	7,1	10,7	0,23	6,52	2,36	4,10		1121,93	151,04	Cl ₉₈ /Na ₆₀ Ca ₃₃ Mg ₇	1

^{*)} 1 - Лаврушин и др., 2009, 2 - Лагунова, Гемп, 1978

Таблица 4.3.2. Химический состав газов грязевых вулканов СКП (Кахетинский район)

№ на рис.2.1.6	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	Год опроб.	Концентрация, % об.			Концентрация, ppm	
			CH ₄	CO ₂	N ₂	He	Ar
1	2	3	4	5	6	7	8
1	гв. Ахтала	1973-1997	85,34-96,16	1,02-5,88	2,13-11,62	67,6	196
2	гв. Пховели	1997	76,52	4,14	19,15	5,2	201
4	гв. Кила-Купра	1977-1997	93,01-97,81	1,45-3,2	0,33-3,62	18,5-40,5	116-157
5	гв. Байда	1978-1997	83,67-94,5	3,01-8,79	0,72-13,03	15,7-15,8	88-189
3	Источник на гв. Пховели	1997	84,55	2,48	12,66	7,5	1510
6	Ист-к на гв. Тюльки-Тапа	1974-1976	79,61-89,03	7,35-10,86	10,79		

Концентрации углекислоты в газах вулканов Кахетии сходны с встреченными на Тамани, укладываясь в диапазон от 1,2 до 10,9% об. и в среднем составляя 4,3% об. ($n = 11$).

Содержания азота в кахетинских газах варьирует в более широком диапазоне величин от 0,3 до 19,2% об. на вулкане Пховели, в среднем составляя 8% об. ($n = 11$), что заметно выше, чем на Тамани.

Содержания инертных компонентов в кахетинских флюидах меньше, чем в таманских (см. табл.4.3.2). Так, концентрация гелия в газах Кахетии не более 67,6 ppm (среднее ~ 27 ppm, $n = 18$). Содержание аргона ниже чем в таманских газах – не выше 201 ppm (в среднем 146 ppm, $n = 11$) и только в единственной пробе из источника Пховели (1510 ppm).

Изменчивость состава газов. Состав газов кахетинских вулканов не остается постоянным. Так, в гв Пховели концентрация метана менялась от 99,0 [Лагунова, Гемп, 1978] до 81,4% об. [Валяев и др., 1985], а в 1997 г. она составляла 76,5% об. [Лаврушин и др., 2009]. Соответственно менялись концентрации углекислоты. Интересно, что при опробовании в 1997 г. вулкана Пховели и расположенного рядом минерального источника Мжаве (ист. Пховели), в газах источника концентрация азота оказалась ниже, а метана выше, чем в газах вулкана (табл. 4.3.2). Подобные колебания отмечаются и для других вулканов этого района [Валяев и др., 1985]. Например, на вулканах Кила-Купре и Байде концентрации CO_2 изменялись от 0,8 до 3,2% об. и от 3,0 до 8,8% об., а N_2 – от 0,3 до 3,6 и от 0,7 до 13,0% об., соответственно. На гв Ахтала концентрация как CO_2 , так и N_2 , варьируют в пределах 10,0% об.

4.4. Общие черты и региональные особенности состава ГВФ

Воды большинства грязевых вулканов Кавказского региона характеризуются щелочными и слабощелочными значениями pH, и только на одном вулкане в КТП (Южно-Нефтяной) и трех в ЮКП (Нефтечала-Южная, Хыдырлы, Кейранджа) этот показатель был ниже 7. Величина Eh варьирует в широком диапазоне от -220 до

+318 мВ. В сальзах, где значения $E_h > 0$, по-видимому, сильнее проявились процессы окисления.

4.4.1. Минерализация флюидов

Величина минерализации грязевулканических вод Кавказского региона варьирует от 0,3 до 84,3 г/л (рис. 4.4.1. и Приложение 2), но чаще всего в каждой провинции встречаются воды с минерализацией 8-16 г/л. Максимальные значения минерализации ГВФ в КТП не превышают 28,4 г/л (гв Фонталовский), в Кахетии – 30,5 и 43,0 г/л в водах вулканов Кила-Купра и Пховели, соответственно, а в Азерайджане встречаются воды с минерализацией до 84,3 г/л (гв Нефтечала-Южная). Но воды, в которых минерализация выше морской, характерны только для пяти опробованных вулканов Прикуринской области и двух Прикаспийской. В Шемахино-Гобустанской и Апшеронской областях (предгорья Большого Кавказа) минерализация грязевулканических вод заметно ниже (8-16 г/л), т.е. примерно такая же, как и в большинстве вулканов Таманского полуострова. Воды с крайне низкой минерализации (0,3 г/л) встречаются только в одном вулкане Тамани – Южно-Нефтяном и, по-видимому, имеют конденсационное происхождение.

Пестрота значений минерализации в разных сальзах одного и того же вулкана, вероятнее всего, связана с подмешиванием дождевой воды или интенсивным испарением ГВФ на поверхности земли. Помимо этого, важную роль могут играть различия состава глинистой пульпы и гипергенные изменения солевого состава вод в бессточных сальзах.

Режимные наблюдения на вулканах Тамани и Азербайджана, показали что колебания общей минерализации не превышают 10%. Поэтому, даже учитывая возможность испарения воды в сальзах, а также то, что далеко не всегда опробовались одни и те же выходы, можно говорить как об однообразии химического состава грязевулканических вод, так и его постоянстве во времени.

Тип минерализации вод (компоненты солевого состава). Большинство грязевулканических вод в изученных грязевулканических провинциях Кавказско-

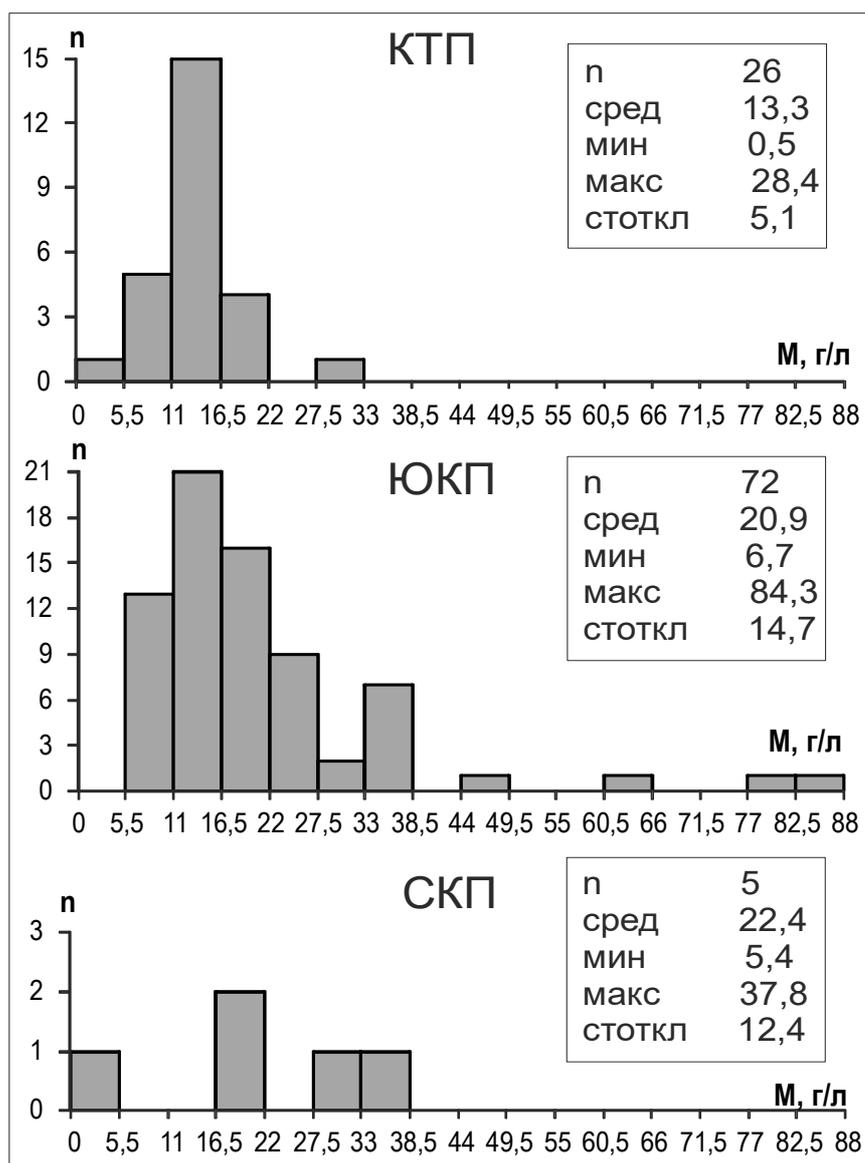


Рис. 4.4.1. Гистограммы величин минерализации вод в разных грязевулканических провинциях – Керченско-Таманской (КТП), Южно-Каспийской (ЮКП) и Средне-Куринской (СКП), построены по результатам оценки средних для каждого вулкана, (n) – число вулканов.

го региона относятся к Cl/Na типу, или к «хлоридным водам» с долей хлор-иона более 75 мг-экв. % и минерализацией от 24 до 85 г/л (Табл. 4.4.1, рис. 4.4.2). Менее распространены воды с меньшей минерализацией – не более 20-24 г/л, или так называемые «содовые воды», относящиеся к Cl-HCO₃/Na и HCO₃-Cl/Na гидрохимическим типам. Такие воды встречаются во всех провинциях, чаще всего на Таманском полуострове, в Апшеронской и Шемахино-Гобустанской областях Азербайджана. Маломинерализованные воды в Южно-Нефтяной (Тамань) характери-

зуются уникальным $\text{HCO}_3\text{-Cl/Ca}$ типом. В ЮКП тип минерализации вод с ее увеличением ($>15\text{-}20$ г/л) меняется с $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$ на $\text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$ или Cl/Na .

Таблица 4.4.1. Распределение грязевулканических вод Кавказского региона по типам минерализации по классификации В.А. Сулина

Провинции	число вулканов	тип минерализации				
		Cl/Na	Cl-HCO ₃ /Na	HCO ₃ Cl/Na	HCO ₃ Cl/Na-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

Хотя в разных регионах химический состав сопочных вод несколько отличается, видны и некоторые его общие черты. Для этих воды характерны:

1) *высокие концентрации хлоридов*. Концентрация Cl-иона (преобладающего в общей минерализации флюидов (>50 % вес.) в 83 из 105 проанализированных проб), в водах грязевых вулканов всегда прямо пропорциональна их общей минерализации, причем и та, и другая в подавляющем большинстве проб (134 из 142) меньше, чем в морской воде (см. рис. 4.1.2а, 4.2.2а, 4.3.1а). Это согласуется с представлением, что седиментационные воды Индоло-Кубанского бассейна и Куринской депрессии с первоначально «морской» соленостью были разбавлены в аппаратах грязевых вулканов пресной водой соответственно в 3-5 и 1,5-3 раза, и, таким образом, отвечает модели развития грязевого вулканизма как следствия процесса иллитизации смектита, который сопровождается выделением в поровое пространство пород значительных объемов маломинерализованных кристаллизационных вод. К аналогичным результатам может привести участие в формировании грязевулканических флюидов конденсационной воды, что предполагается некоторыми исследователями [Коллодий, 1971]. Грязевулканических воды с содержанием хлора, превышающим таковое в морской воде ([Cl] до 50,5 г/л гв. Хыдырлы), косвенно указывают либо на присутствие в разрезе эвапоритовых толщ либо на процессы испарения ГВФ в приповерхностных условиях.

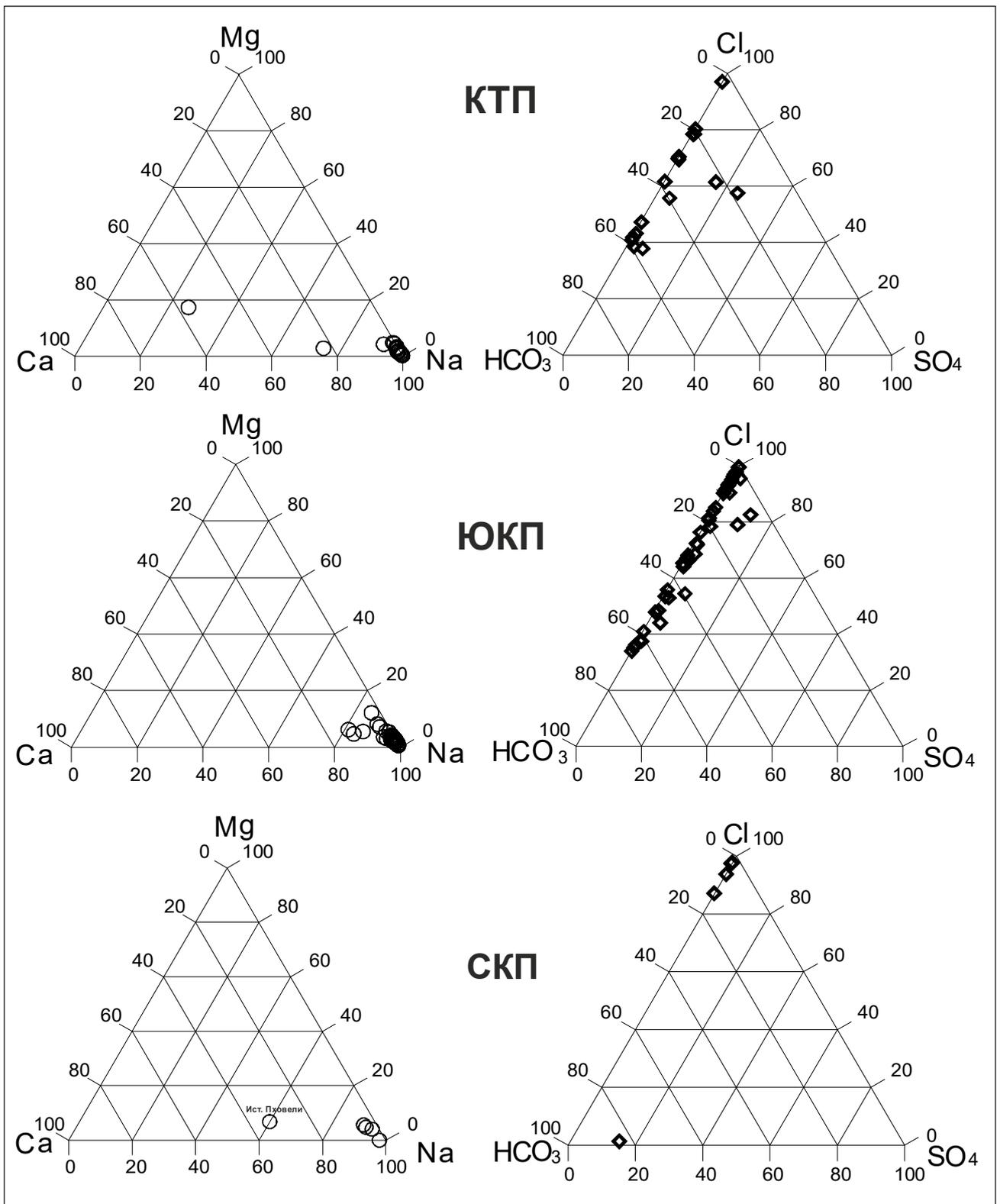


Рис. 4.4.2. Доминирующие компоненты минерализации грязевулканических вод из разных провинций Кавказского региона: КТП – Керченско-Таманской, ЮКП – Южно-Каспийской, СКП – Средне-Куринской (Кахетинский район).

2) практическое отсутствие сульфатов. Как отмечено выше, в большинстве случаев в ГВФ Кавказа содержания SO_4^{2-} варьируют от 1,5 до 210 мг/л (рис. 4.1.2ж), а более высокие отмечены только в двух пробах из таманских вулканов Сопки (1,2 г/л) и Кучугурского (8 г/л) –, а также азербайджанских – Дашгиль (0,9 г/л) и Шорбулаг (3,2 г/л). Такие содержания сульфат-иона могут быть связаны с окислением сульфидов или поступлением его из загипсованных толщ неогенового возраста. При этом, в отличие от хлора, $[\text{SO}_4^{2-}]$ не проявляет никакой статистически значимой корреляции с величиной минерализации – скорее всего, из-за разнородности данных;

3) «странное» поведение гидрокарбонат-иона – второго по весу компонента минерализации грязевулканических вод в ~70% проб, а в ~30% вообще преобладающего (над хлором) антибатно коррелирует с величиной минерализации, указывая на иной его источник. Содержание аниона HCO_3^- в грязевулканических водах Кавказского региона меняется от ~0,3 до 8,6 г/л. Самые же высокие концентрации этого иона 9,2 и 12,7 г/л обнаружены соответственно в водах вулканов Кучугурского на Тамани и Чеилахтарма в Шемахино-Гобустанской области Азербайджана.

Но, будучи вторым по количеству анионом в составе ГВФ, он или вообще не связан с их минерализацией никаким статистически значимым трендом (в КТП и Кахетии, рис. 4.1.2б и 4.3.1б), или обнаруживает (в общей выборке по ЮКП, рис. 4.2.2б) на уровне значимости 0,05 отрицательную корреляцию, противоположную наблюдаемой в содержании анионов Cl^- и Br^- , как и катионов Na^+ и других щелочных и щелочноземельных металлов. Такое антибатное соотношение $[\text{HCO}_3^-]$ с величиной общей минерализации ГВФ согласуется с уменьшением растворимости карбоната кальция с ростом минерализации воды из-за изменения электрических свойств раствора [Крайнов и др., 2004], что видно на «графике А.Н. Огильви», приведенном на рис. 4.1. Вместе с этим нельзя исключить, что такая связь отражает еще и разное происхождение ионов Cl^- и HCO_3^- в грязевулканических флюидах.

Воды грязевых вулканов Кавказа характеризуются высокими содержаниями ряда микрокомпонентов – лития, цезия, рубидия, бора, ртути и др. Однако средние концентрации многих из них в разных грязевулканических провинциях региона более или менее различаются (см. Приложение 2). Обогащение ГВФ микрокомпонентами (Li, B, I, Br, Rb, Cs и др.) предположительно происходит в процессе десорбции из обменного комплекса глин из грязевулканической пульпы (при транспортировке пульпы к поверхности), который находится в химическом равновесии с составом вод грязевых вулканов. Теоретически, все обнаруженные геохимические зависимости, описанные выше, могут отражать как смешение вод различных химических типов, например, Cl/Na и HCO_3/Na , так и эволюцию флюидных систем в пластовых условиях.

Таким образом, в газоводных флюидах грязевулканических провинций Кавказского региона на основании изучения их химического состава установлена гетерогенность их солевой нагрузки.

4.4.2. Состав газовой фазы

Газовый состав наглядно охарактеризован рисунком 4.4.3. Как видно, почти во всех грязевых вулканах Кавказского региона в газах резко доминирует метан составляя от 70 до 99% об., и только на востоке Керченского полуострова его концентрация ниже: до 40-50% об. в газах сальз вулканов Булганакского и Еникальского и даже до 8,1% об. в грифоне 5 Тарханского гв [Лагунова, 1974]. Максимальными содержаниями $[\text{CH}_4] > 87\%$ об. характеризуются газы вулканов Южно-Каспийской провинции.

Кроме метана, во всех районах присутствуют и тяжелые углеводороды, представленные компонентами до пентана включительно. Содержания ТУ, как правило, незначительны и в большинстве вулканов 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.

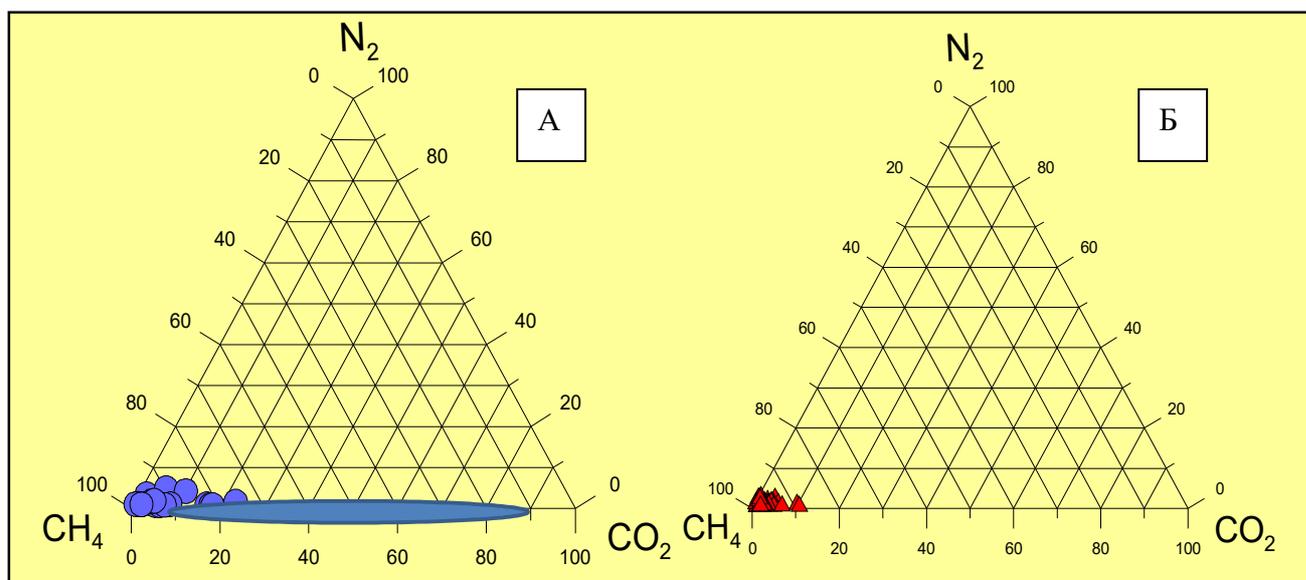


Рис. 4.4.3. Макрокомпоненты газовой фазы ГВФ Керченско-Таманской (А) и Южно-Каспийской (Б) провинций.

Углекислота – обычно второй по значимости компонент газовой фазы. Ее содержания в ГВФ варьируют от 0,03 до 91,7 % об. (последняя оценка получена на Керченском полуострове в грифоне № 5 Тарханского вулкана [Лагунова, 1974]. Для Таманских вулканов максимальные величины концентрации CO_2 не превышали 22 % об. Сходные содержания углекислоты присутствуют в вулканах юго-западной части Керченского полуострова, тогда как в группе вулканов северо-восточной части Керченского полуострова (Булганакские и Тарханский) ее содержания достигают 68,0% об. и 92,5% об., соответственно [Альбов, 1956]. В среднем содержания CO_2 по Таманской, Южно-Каспийской и Средне-Куринской провинциям составляют – 7,2, 5,3, 4,3% об., соответственно.

Повышенные концентрации HCO_3^- типичны для солей, из которых выделяются газы с высоким содержанием CO_2 . Поэтому появление в растворе HCO_3^- можно связать с составом сопутствующей газовой фазы. Другая же часть этого компонента (вероятно, меньшая, или вообще отсутствующая, как в Прикуриинской области) может поступать в ГВФ в результате взаимодействия «вода–порода», подобно хлору, бромю, натрию, калию и т.п. Предположение о связи «растворенного углерода» с поступлением во флюиды углекислоты проверено сопоставлени-

ем концентрации HCO_3^- -иона с концентрацией CO_2 в выделяющейся из них газовой фазе (рис. 4.1.3 и 4.2.4).

Азот в подавляющем большинстве проб содержится в количествах – от 0,3 до 5,0% об., достигая 19,2% об. в Кахетии (на вулкане Пховели). Тогда, как концентрация гелия в газах Кахетии (67,6 ppm) сходны с концентрациями ниже 100 ppm свойственны газам Прикуринской области (ЮКП) и значительно ниже чем в других областях ЮКП (до 850 ppm). Концентрация кислорода не превышает 0,04% об., так что контаминация проб воздухом незначительна. Содержание аргона низкие - не выше 201 ppm (в среднем 146 ppm, n = 11) и только в единственной пробе из источника Пховели (1510 ppm).

Изменчивость состава газов. Состав газовой фазы грязевых вулканов непостоянный и меняется как во времени, так и в пределах сопочного поля постройки вулкана. Кажется, что разгрузка грязевулканических газов имеет импульсный характер: в относительно “спокойные” стадии из центральных грифонов выделяются газы, обогащенные метаном и азотом, в то время как во время извержений растет доля CO_2 . Однако аналогичные вариации состава обнаруживаются и при более частом опробовании вулканов [Войтов, 2001], когда их трудно связать с сейсмическими событиями или периодичностью извержений. Предполагается [Лаврушин и др., 2009], что в какой-то мере вариации в составе газов могут быть следствием их фракционирования в неравновесной системе “газ-вода” в грязевулканическом канале.

Но независимо от причин, вызывающих изменения химического состава во времени и в пределах отдельной грязевулканической постройки, следует констатировать, что они довольно значительны и по своему диапазону сопоставимы с региональной изменчивостью состава грязевулканических газов. В целом же, состав грязевулканических газов по своему химическому облику близок к составу попутных газов нефтяных месторождений, что отмечалось неоднократно (например, в [Алексеев и др., 1978] и др.). Такое сходство указывает на генетическое единство газов вулканов и углеводородных залежей. Рассмотрим теперь изотопный состав важнейших компонентов грязевулканических флюидов.

ГЛАВА 5. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ГВФ

5.1. Изотопный состав H_2O

Изотопный состав водорода и кислорода – важнейший индикатор генезиса вод, участвующих в геологических процессах. Испарение и конденсация влаги в ходе круговорота воды на Земле, обмен изотопами Н и О в системах вода–порода–органическое вещество, процессы перекристаллизации и дегидратации глинистых минералов, приводят к перераспределению и фракционированию изотопов кислорода и водорода между различными фазами природных растворов. Состав этих растворов, включая изотопный, формируется благодаря смешению поверхностных вод, инфильтрующихся в областях питания, с седиментационными, захваченными в процессе формирования осадочных бассейнов, при постоянном взаимодействии с вмещающими породами.

Трудности в использовании изотопного состава Н и О для генетической интерпретации связаны прежде всего с отсутствием ясных представлений о том, каков он в ювенильном (мантийном) веществе. Одни исследователи [Виноградов, 1959; Ferrara et al., 1965] предполагали, что в нем водород в сравнении с гидросферой обогащен легким изотопом – протием, тогда как другие [Horibe, Kobayakawa, 1960] считали, что он обогащен дейтерием. Поэтому в качестве эталона в изотопной геохимии водорода (и кислорода) избран средний изотопный состав океанической воды (Standard Mean Oceanic Water, SMOW), в котором величины δD и $\delta^{18}O$ приняты равными нулю. Из рис. 5.1.1 видно, что оба параметра варьируют больше всего в поверхностных водах континентов и атмосферной влаге. При этом их вариации взаимосвязаны и строго закономерны: величины δD и $\delta^{18}O$ тем ниже, чем выше географическая широта района или его высота над уровнем моря и чем дальше точка отбора от океана [Craig, 1961, 1963].

Общепринято, что первично атмосферные (метеогенные) воли по изотопному составу водорода соответствуют атмосферным осадкам [Селецкий и др., 1973; «Природные изотопы...», 1975], тогда как состав кислорода меняется из-за

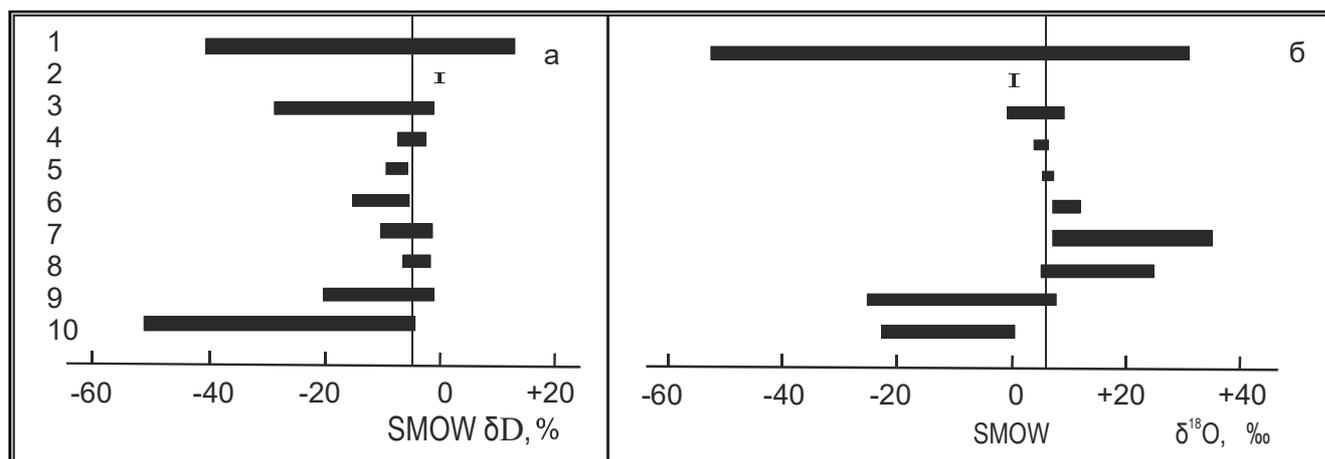


Рис. 5.1.1. Изотопный состав водорода (а) и кислорода (б) в природных объектах (по [Кононов, Поляк, 1985]). 1 – вода атмосферная и речного стока; 2 – вода океана (SMOW); 3 – метеоритное вещество; 4-6 – изверженные породы: 4 – ультраосновные, 5 – основные, 6 – кислые; 7 – осадочные породы; 8 – метаморфические воды; 9-10 – гидротермы: 9 – жидкая фаза, 10 – паровая фаза. Вертикальные линии отвечают наиболее вероятным значениям δD и $\delta^{18}O$ в ювенильной воде.

изотопного обмена между водой и вмещающими породами. По результатам определений изотопного состава атмосферных осадков в различных точках земного шара была выявлена строгая линейная зависимость между концентрациями в них тяжелых стабильных изотопов H_2O – дейтерия и кислорода-18, которая по отношению к океаническому стандарту (SMOW) описывается уравнением [Craig, 1961]:

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10\text{‰}$$

Изотопный обмен между водой и породами в подземных условиях в наибольшей степени влияет на изотопный состав кислорода в воде при повышенных температурах и характеризуется как «изотопно-кислородный сдвиг»:

$$\Delta \delta^{18}O_{H_2O} = \delta^{18}O_{H_2O_{\text{оконеч.}}} - \delta^{18}O_{H_2O_{\text{нач.}}}$$

В осадочной оболочке содержание кислорода достигает 40% вес., а водорода всего 0,3% вес. [«Природные изотопы...», 1975]. Диапазон изменения значений δD и $\delta^{18}O$ воды в результате изотопного обмена с водовмещающими породами

ми зависит [Омото, Рай, 1977] от ряда факторов: а) начального изотопного состава воды и породы, участвующих в реакции изотопного обмена. б) отношения количества способных к обмену атомов кислорода или водорода в воде и породе. в) температуры, определяющей коэффициент равновесного фракционирования изотопов (α) между водой и породой, г) степени равновесности системы вода—порода, которая зависит от времени пребывания воды в водоносном пласте.

Считается, что наиболее правильное представление об изотопном составе ювенильной воды дает изотопный анализ водорода и кислорода, входящих в структуру магматических пород и минералов, или воды, содержащейся там в виде обособленных микровключений. В этих объектах диапазон вариаций δD и $\delta^{18}O$ намного уже, чем в атмосферных и поверхностных водах и метеоритном веществе (рис. 5.1.1). На основании всех имеющихся данных такого рода сложилось мнение [А.П. Виноградов, D. White, H. Craig, H. Taylor и др.], разделяемое сегодня практически всеми исследователями, о том, что ювенильная вода должна характеризоваться значениями δD , лежащими в диапазоне от -28 до -85‰, а $\delta^{18}O \approx +(6-8)\%$. Отличие от нее воды современного океана считается следствием связывания ^{18}O и протия в осадочных минералах и частичной потерей Землей последнего из-за его диссипации в космос [Taylor, 1986]. Благодаря такому фракционированию водород аутигенных минералов легче «океанического» и практически совпадает по составу с ювенильным (мантийным), а величины $\delta^{18}O$ в осадочных породах значительно выше, чем в изверженных. На рис. 5.1.1 заметно положительное смещение диапазона вариаций $\delta^{18}O$ в кислых магматических породах по сравнению как с основными и ультраосновными, так и с веществом метеоритов и предполагаемой характеристикой ювенильной воды.

В обзорных работах, посвященных обобщению данных по геохимии изотопов кислорода и водорода в природных водах [*«Природные изотопы...»*, 1975, Ферронский, Поляков, 1983], большое внимание уделяется вулканам и связанным с ними гидротермам. Однако ни в одной из этих работ не рассмотрены грязевые вулканы, хотя распространены они не менее широко, чем продуцирующие силикатные расплавы. Причиной тому является не только отсутствие достаточного ко-

личества первичной информации, но и то, что изотопным данным, полученным по грязевым вулканам, трудно дать однозначную интерпретацию.

Мы попытались внести некоторый вклад в решение данной проблемы исследованием изотопного состава вод, изливающихся на грязевых вулканах Кавказского региона. Этот состав изучается здесь продолжительное время [Ерохин, Титков, 1982; Есиков, 1995; Селецкий, 1991; Гулиев и др., 2004; Лаврушин и др., 2005; «Геология...», 2008]. В данной главе, наряду с литературными данными, обсуждаются результаты более детального опробования грязевулканических вод, полученные автором диссертации в составе исследовательского коллектива за последние 10 лет.

5.1.1. Керченско-Таманская провинция

На Таманском полуострове в 2009 г. нами были взяты пробы воды для определения изотопного состава кислорода и водорода на 17 грязевых вулканах, а также из 4 поверхностных водопроявлений. Местоположение отбора проб показано на рис 2.1.2, а результаты их анализа приведены в табл. 5.1.1.1. Для сравнительного анализа дополнительно использованы опубликованные ранее результаты, полученные в ИГЕМ РАН Е.О.Дубининой с участием В.Ю. Лаврушина [Лаврушин и др., 2005].

Данные по водам таманских грязевых вулканов, указывают на сходство значений δD и $\delta^{18}O$, измеренных в 2001 и 2009 годах. В большинстве случаев различия величин $\delta^{18}O$ и δD не превышали 4 и 10 ‰, соответственно, и только на вулканах Южно-Нефтяной и Кучугурский были больше. На 4-х вулканах было опробовано несколько сальз, в которых, как оказалось, изотопный состав воды различался примерно так же, как и во времени. Пробы воды, отобранные из бессточных сальз, характеризуются более изотопно-тяжелыми значениями. Такая неоднородность данных – как локальная, так и временная – вероятно, отражает разную степень испарения воды в сальзах на поверхности. Видна и пространственная закономерность распределения значений δD и $\delta^{18}O$: с приближением к горному сооружению Большого Кавказа они возрастают.

Таблица 5.1.1.1. Изотопный состав H₂O грязевых вулканов Тамани.

№ гв на рис.2.1.2	№ обр.	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	Год отбора пробы	δ ¹⁸ O	δD	Δ ¹⁸ O	Ист-к свед. ^{*)}
				%‰ SMOW			
1	2	3	4	5	6	7	8
Таманский полуостров (КТП)							
1	47/01	гв. Семигорский	2001	9,7	-21,9	13,7	1
1	14-1/09	гв. Семигорский, сальза на вершине	2009	10,3	-25	14,7	2
1	14-3/09	гв. Семигорский, сальза южная нижняя	2009	10,0	-27	14,6	2
2	48/01	гв. Гладковский	2001	6,2	-13,5	9,2	1
2	2/09БГ	гв. Гладковский, сальза 4	2009	5,0	-21	8,9	2
3	49/01	гв. Шуго	2001	10,0	-22,5	14,1	1
3	3-1/09 БГ	гв. Шуго, грифон 1	2009	5,2	-31	10,3	2
4	50/01	гв. Восток	2001	6,8	-20,8	10,7	1
4	15/09	гв. Восток, сальза на вершине (дождь)	2009	3,3	-29	8,2	2
5	51/01	гв. Бугазский	2001	8,5	-22,6	12,6	1
5	4-1/09	гв. Бугазский, сальза боковая	2009	10,1	-26	14,6	2
5	4-3/09	гв. Бугазский, сальза вост-я	2009	8,9	-27	13,5	2
5	4-2/09	гв. Бугазский, сальза у вершины	2009	10,2	-28	15,0	2
6	52/01	гв. Поливадина	2001	2,8	-29,9	7,8	1
7	53/01	гв. Карabetова гора	2001	6,6	-28,0	11,4	1
7	1/09	гв. Карabetова гора, запад-я сальза	2009	14,2	-24	18,5	2
8	54/01	гв. Шапурский	2001	2,2	-23,2	6,3	1
8	6-1/09	гв. Шапурский, сальза на вершине	2009	3,2	-33	8,6	2
9	55/01	гв. Южно-Нефтяной	2001	0,7	-10,8	3,3	1
9	7/09	гв. Южно-Нефтяной, сальза центр-я с нефтью	2009	-3,2	-33	2,2	2
10	20/94	гв. Северно-Нефтяной	1994	2,5	-26,4	7,1	1
12	17/09	гв. Центральные(вост-е) Цимбалы, сальза 1	2009	2,9	-35	8,5	2
12	17-1/09	гв. Центральные(вост-е) Цимбалы, сальза 2	2009	3,8	-28	8,6	2
13	16/09	гв. Западные Цимбалы, сальза вост-я	2009	7,8	-29	12,7	2
14	57/01	гв. Кучугурский	2001	-4,9	-50,1	2,6	1
14	1/94	гв. Кучугурский	1994	5	-27,9	9,7	1
14	13-1/09	гв. Кучугурский, сальза центр-я	2009	5,4	-22	9,4	2
15	58/01	гв. Чушка	2001	3,7	-28,4	8,5	1
15	12-1/09	гв. Чушка, сальза боковая	2009	5,0	-33	10,4	2
15	12/09	гв. Чушка, сальза на вершине	2009	3,0	-22	7,0	2
17	59/01	гв. Фанталовский	2001	0,8	-30,9	5,9	1
18	60/01	гв. Синяя Балка	2001	-1,6	-34,5	3,9	1
19	63/01	гв. Гнилая	2001	2,4	-36,8	8,3	1
19	9-2/09БГ	гв. Гнилая, центр, сальза рядом с озером	2009	1,5	-34	7,0	2
19	9-3/09	гв. Гнилая, южная группа	2009	0,9	-39	7,0	2
20	62/01	гв. Миска	2001	1,2	-34,0	6,7	1
21	11/09 БГ	гв. Сопка, сальза на вершине	2009	-3,4	-35	2,2	2
Поверхностные воды							
1в	8р/09	р.Казачий Ерик, протока р.Кубань	2009	-12,1	-75	-1,5	2
2в	10р/09	озеро на гв. Миска	2009	0,0	-22	4,0	2
3в	12/09 БГ	Лиман, рядом с гв. Чушка	2009	-0,2	-14	2,8	2
4в	12р/09	Лиман, рядом с гв. Чушка	2009	-0,3	-13	2,6	2
5в	16/09р	Озеро на гв. Западные Цымбалы	2009	4,4	0,5	5,6	2

*) 1-Лаврушин и др., 2005; 2-Киквадзе и др., 2014.

Полученные данные, приведенные в Табл. 5.1.1.1, показаны графически на рис. 5.1.1.1. Воды вулканов характеризуются довольно большим диапазоном значений δD и $\delta^{18}O$, образуя на диаграмме $\delta^{18}O$ – δD вытянутое облако фигуративных

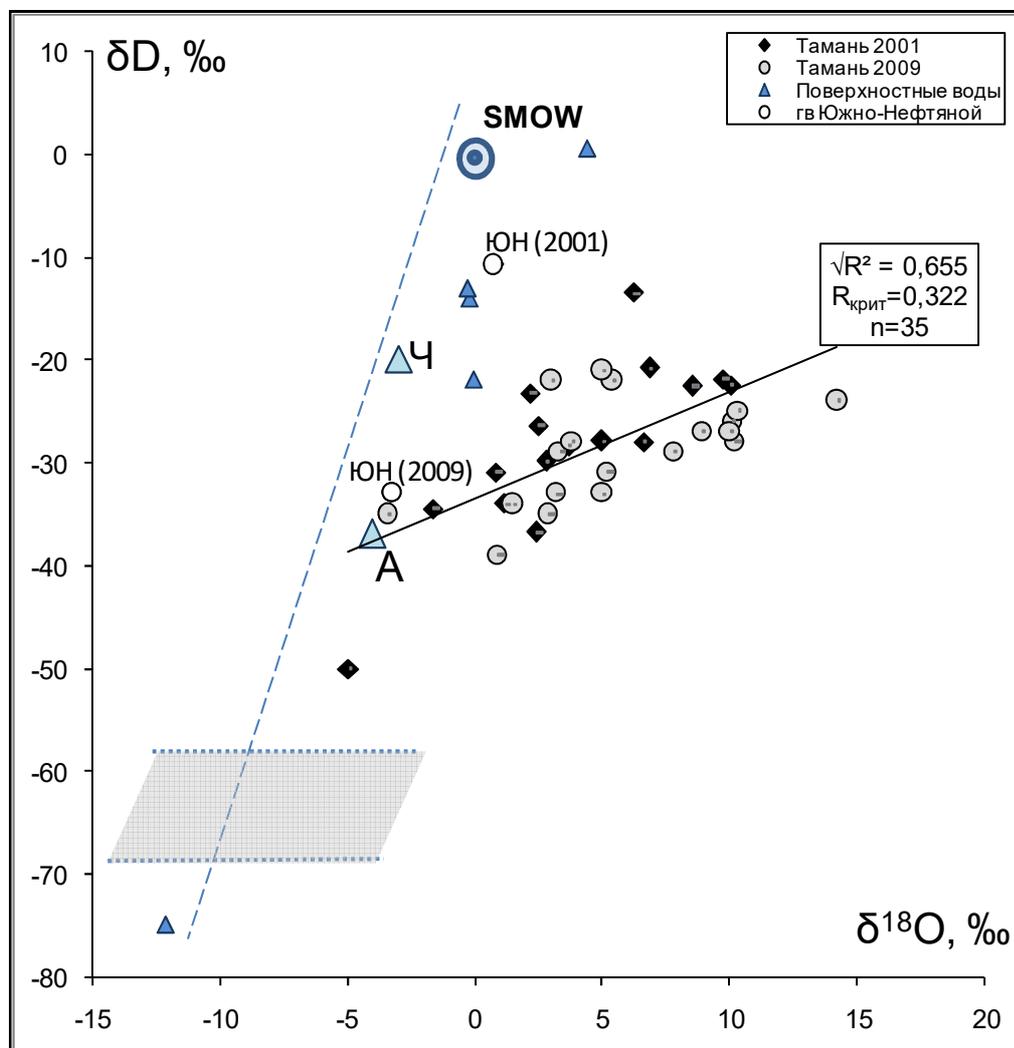


Рис. 5.1.1.1. Изотопный состав H_2O грязевых вулканов Таманского полуострова, опробованных в 2001 г. (серые ромбики, по [Лаврушин и др., 2005]) и в 2009 г. (черные кружки). Сплошной линией аппроксимирован статистически значимый линейный тренд связи значений δD и $\delta^{18}O$ ($n = 35$, $R^2 = 0,428$; $R = 0,655 > R_{\text{крит}}^{0.05} = 0,322$). Большой кружок – фигуративная точка морской воды (SMOW, standard mean oceanic water), голубые треугольники – составы вод поверхностных водотоков (малые) и морей Черного (Ч) и Азовского (А) по данным [Горбушина, Тыминский, 1974; Dubinin, Dubinina, 2014], пунктир – «линия Крэйга», пустые кружки – пробы вод Южно-Нефтяного гв, взятые в 2001 г. (верхняя по [Лаврушин и др., 2005]) и 2009 г. (нижняя). Точечный пунктир – область значений δD в водах НГ-месторождений Азово-Кубанского артезианского бассейна [Селецкий и др., 1974].

точек. Величина $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от -4,9 до 14,2 ‰, а δD – от -50,1 до -10,8 ‰. Относительно SMOW таманские воды богаче по содержанию тяжелого кислорода и беднее по содержанию дейтерия.

Некоторые из фигуративных точек выглядят аномальными: например проба из гв Кучугурского, отобранная в 2001 г. [Лаврушин и др., 2005], отличается от отобранных тем же исследователем в 1994 г. и нами в 2009 г. меньшими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (-4,9‰) и δD (-50,1‰). Эта проба была взята из боковой сальзы вулкана (центральная не действовала), вода которой отличалась аномально высоким содержанием сульфат-иона (8,1 г/л), нетипичным для грязевых вулканов Тамани. По-видимому, воды этого вулкана содержат значительную примесь грунтовых вод. Кроме того, на гв Синяя Балка в 2001 г. отмечалось искусственное подведение (туристами, купающимися в сальзах) пресной воды, что могло привести к уменьшению изотопных величин δD и $\delta^{18}\text{O}$ в пробе [Лаврушин и др., 2005].

На рисунке 5.1.1.1 точка, отвечающая пробе 2001 г. из Южно-Нефтяного вулкана, располагается значительно выше основной группы точек, а также точки пробы, взятой нами в 2009 г. Как отмечалось в разделе 4.1, эти воды отличаются самой низкой минерализацией (<1 г/л), что много ниже среднего для Керченско-Таманской грязевулканической провинции (~13,3 г/л). Возможно, в формировании таких низкоминерализованных вод участвуют воды конденсационного происхождения [Коллодий, 1971]. Предполагается [Султанов, 1961], что в ходе испарения вод, сопутствующим нефтяным и газовым залежам, в процессе миграции газовой фазы, содержащей водяной пар, в область более низких температур может иметь место образование пресных вод с значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD , превосходящими типичные для метеорных вод. Находка таких вод может указывать на существование на глубине двухфазной системы «газ-вода», то-есть газовой залежи метана [Лаврушин и др., 2005]. При анализе общей выборки пробы из вулкана Южно-Нефтяной не учитывались.

В целом, фигуративные точки на рис 5.1.1.1 формируют хорошо выраженный статистически значимый линейный тренд $R = 0,655 > R_{\text{крит}} = 0,322$ при $n=35$. Левый конец его упирается в линию метеорных вод и точку, отвечающую составу

вод Азовского моря. Поэтому мы предполагаем, что это – исходный «конечный член» таманских грязевулканических вод, который характеризует изотопный состав метеогенных инфильтрационных вод, соответствующий палеошироте, на которой находится район.

Существование найденной связи δD и $\delta^{18}O$ отражает обстановку формирования вод на Тамани. По данным ряда исследователей [Clayton, 1961; Craig, 1963, 1966; Hitchon, Fridman, 1969; Savin, Epstein, 1970], в условиях повышенных температур вода обогащается тяжелым кислородом за счет изотопного обмена с породами, в которых изотопный состав кислорода тяжелее. Поэтому смещение фигуративных точек Тамани направо от линии метеорных вод мы считаем результатом изотопно-кислородного обмена ГВФ с породами – «кислородным сдвигом».

С глубиной величина «изотопно-кислородного сдвига», как правило, увеличивается. В высококонцентрированных рассолах, залегающих на глубинах более 3 км в карбонатных коллекторах, величины $\delta^{18}O$ достигают 6-8‰, что примерно соответствует изотопному равновесию с вмещающими породами при 100-150°C [Sheppard, 1986; Kharaka, Thordsen, 1992]. Что же касается дисперсии δD , то изотопный обмен между водами и другими H-содержащими геологическими объектами считается незначительным [*«Природные изотопы...»*, 1975, стр. 76], а основным вызывающим ее процессом являются изменения климата, влияющие на изотопный состав метеорных вод [Clayton et al., 1966].

Эволюцию первоначального изотопного состава грязевулканических вод принято связывать с разными процессами: смешением с водами другого генезиса, изотопным обменом с водовмещающими породами и процессами испарения-конденсации. Видно, что все фигуративные точки таманских грязевулканических вод по сравнению с начальным «конечным членом» сильно обогащены D и ^{18}O (особенно последним). Кроме того, они, как видно на том же рис. 5.1.1.1, характеризуются более «тяжелым» изотопным составом водорода по сравнению с водами нефтяных и газовых месторождений Азово-Кубанского бассейна. В последних, по данным работы [Селецкий и др., 1974], значения δD варьируют от -68 до -58‰. Следовательно, грязевулканические воды питаются водами других резервуаров,

чем вскрытые скважинами. Из сопоставления химических составов этих пластовых вод и разгружающихся через грязевые вулканы КТП следует, что практически все грязевые вулканы Таманского полуострова питаются водами из отложенной майкопской серии, залегающей на глубинах от 1 до 5 км [Якубов, 1980; Шнюков и др., 1986].

Смещение на рис. 5.1.1.1 фигуративных точек в направлении роста $\delta^{18}\text{O}$ отражает изотопный обмен подземных вод с вмещающими породами в ходе литогенеза осадков при температурах, повышенных по сравнению с поверхностными. Изотопный состав водорода при этом тоже не остается постоянным. Но его изменение в процессе изотопного обмена с гидроксид-содержащими минералами, например, глинистыми, выражено слабее, чем для кислорода, так как содержание последнего в осадочных породах более чем на порядок, превосходит содержание водорода [Тейлор, 1977]. Такое объяснение позволяет усомниться [Селецкий, 1991; и др.] в упомянутой выше гипотетической связи [Султанов, 1961] изотопного отличия грязевулканических вод от метеорных с процессами испарения-конденсации в газовой залежи.

Соотношение изотопного и химического состава вод.
Для таманских образцов характерно утяжеление изотопного состава кислорода по мере уменьшения в водах концентрации Cl -иона. На таком графике (рис. 5.1.1.2а) обе точки, отвечающие водам вулкана Южно-Нефтяной, сильно отклоняются от остальных. При их исключении из общей выборки со-

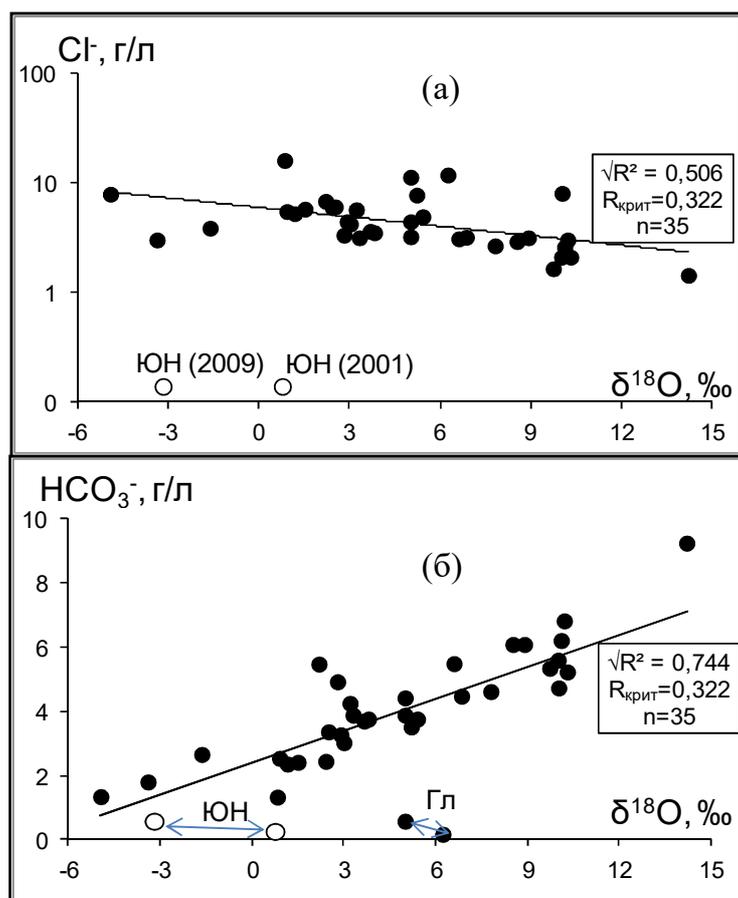


Рис. 5.1.1.2. Соотношение в ГВФ КТП изотопного состава кислорода и концентраций $[\text{Cl}]$ (а) и $[\text{HCO}_3]$ (б). Буквами обозначены точки вулканов Южно-Нефтяного (ЮН) и Гладковского (Гл).

держание хлор-иона значимо убывает с утяжелением изотопного состава кислорода H_2O ($R = 0,506 < R_{\text{крит}} = 0,322$ при $n=35$). Концентрация же гидрокарбонат-иона с ростом $\delta^{18}O$ тоже значимо растет даже при включении данных по вулкану Южно-Нефтяной в общую выборку (рис. 5.1.1.2б). С величиной δD концентрации ни хлор-иона, ни гидрокарбонат-иона значимо не коррелируют.

Поскольку хлор – главный компонент минерализации грязевулканических вод, следовало бы ожидать сходную обратную корреляционную связь $\delta^{18}O$ с величиной их минерализации. Однако такой связи в КТП не обнаружено, но зато она, как мы увидим ниже, ярко проявляется в ЮКП.

5.1.2. Южно-Каспийская (Азербайджанская) провинция

В этой провинции в ходе полевых сезонов 2010, 2012 и 2013 гг. было опробовано 46 грязевых вулканов. Из них 6 построек, а также гв вулкан Абиха были ранее охарактеризованы в работе Ю.Б.Селецкого [1991]. Распределение полученных данных по грязевулканическим областям Азербайджана приведено в табл. 5.1.2.1. Пробы, отобранные в разные годы, как и пробы из разных сальз одних и тех же вулканов, значительно отличаются по изотопному составу H_2O : разница значений достигает для $\delta^{18}O \sim 11\%$ и $\delta D \sim 25\%$, увеличивая дисперсию фигуративных точек в общей выборке (Таблица 5.1.2.1).

В водах вулканов ЮКП значения $\delta^{18}O$ варьируют в широком диапазоне – от $-0,6$ до $17,2\%$, сходном с наблюдаемым на Тамани, но значения δD в них немного «тяжелее», варьируя от -2 до -32% . В отличие от таманских, ГВФ Азербайджана не формируют значимого тренда. Такой тренд обнаружен только в Прикуринской области ($R = 0,615 > R_{\text{крит}}^{0.05} = 0,553$ при $n = 13$), причем он меньше отклоняется от линии Крейга, чем таманский (см. рис. 5.1.2.1). Отсутствие общего тренда для ГВФ ЮКП нельзя объяснить влиянием поверхностного испарения, т.к. все пробы отбирались из изливающихся сальз. Вероятно, вариации состава водорода и кислорода в этих водах связаны с изотопными различиями вод, участвующих в питании вулканов. Такое предположение вполне правдоподобно, т.к., судя по широкому разбросу значений минерализации, в резервуарах азербайджанских грязевых

вулканов участвуют воды как с низкой минерализацией, так и с заметно превышающей морскую ($M = 5,8-84,3$ г/л (См. Приложение 2)).

На рис. 5.1.2.1 облако фигуративных точек ГВФ Азербайджана лежит в области более высоких значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, чем как поверхностные водотоки и воды Каспийского моря (по данным нашего опробования 2010 и 2012 гг.), так и высо-

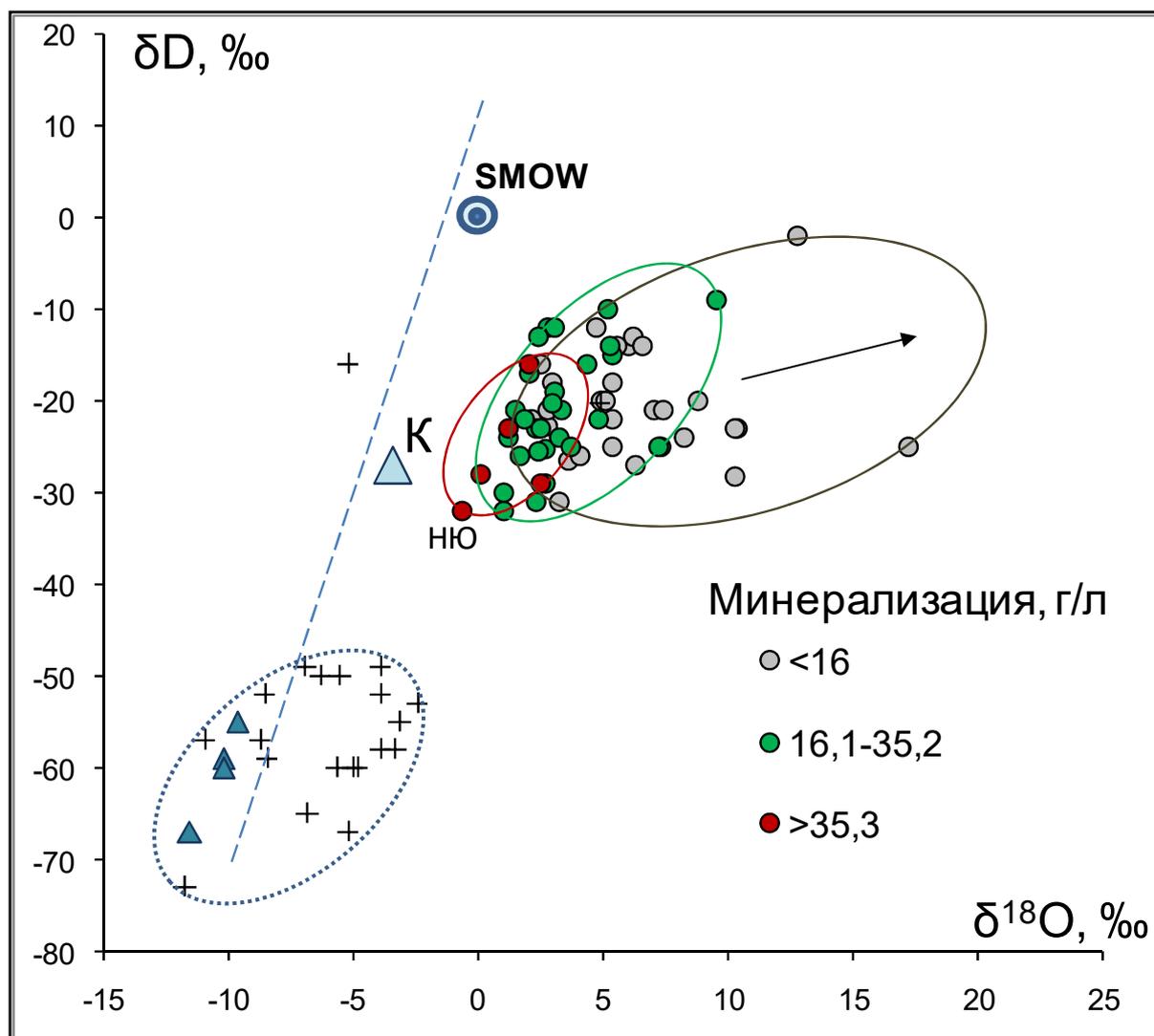


Рис. 5.1.2.1. Соотношение изотопного состава H_2O ГВФ ЮКП с величиной минерализации вод (в г/л, показана условными знаками, см. легенду на рисунке). Кружки - фигуративные точки грязевых вулканов, треугольники - точки вод поверхностных водотоков (большой - вод Каспийского моря) по данным нашего опробования в 2010, крестики - точки пластовых вод УВ месторождения Нефтечала (по [Селецкий, 1991]). Большой кружок - фигуративная точка морской воды (SMOW, standard mean oceanic water), пунктир - «линия Крэйга».

коминерализованные пластовые воды, например, продуктивной свиты Нефтечалинского нефтегазового месторождения, изученные Ю.Б. Селецким [1991]. Сравнение последних с грязевулканическими флюидами кажется, однако, не совсем правомерным, т.к. резервуары грязевых вулканов в ЮКП часто находятся на больших глубинах, чем воды, опробованные на месторождении Нефтечала, что следует из оценок температур их формирования гидрохимическими геотермометрами (см. ниже в главе 6).

Что касается дейтерия, то более «тяжелые» значения δD в грязевулканических водах по сравнению с пластовыми нефтечалинскими нельзя, как считает Ю.Б. Селецкий [1991, стр. 135], «объяснить обменными процессами» в системе вода–порода, «поскольку эти процессы практически незначимы».

Соотношение изотопного и химического состава вод. Прежде всего, мы проверили, нет ли в распределении фигуративных точек ГВФ какой-нибудь связи с изотопным составом H_2O . На рис. 5.1.2.1 наметилась показанная стрелкой тенденция к уменьшению величины общей минерализации с ростом значений δD и $\delta^{18}O$. Еще яснее эта тенденция проявлена на рис. 5.1.2.2. На нем показаны значимые тренды отрицательной корреляции значений δD и $\delta^{18}O$ как с величиной общей минерализации ГВФ (рис. 5.1.2.2а-б), так и, естественно, с содержанием ее главного компонента – хлор-иона (рис. 5.1.2.2в-г), проявившаяся выше на рис. 5.1.1.2а в Керченско-Таманской провинции – «классическом примере» региона вертикальной гидрохимической инверсии.

Но, в отличие от антибатных связей $M-(\delta D, \delta^{18}O)$ и $Cl-(\delta D, \delta^{18}O)$, связь концентраций HCO_3 с изотопным составом H_2O в ГВФ ЮКП противоположная: корреляция между $[HCO_3]$ и величинами δD и $\delta^{18}O$ тоже значима, но положительна (рис. 5.1.2.2д-е). Такая же связь $[HCO_3]$ с величиной $\delta^{18}O$ была выше отмечена в ГВФ Тамани (см. рис. 5.1.1.2б).

Известно, что в разрезах молодых геологических структур часто проявляется вертикальная инверсия минерализации подземных вод, сопровождающаяся формированием высококарбонатных Cl/Na , $Cl-HCO_3/Na$ и HCO_3-Cl/Na геохимических типов вод [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004, стр. 317-321 и др.]. Эти иссле-

дователи, как и Ю.А. Ежов [1978], И.А Лагунова [1979], В.В. Коллодий [1983], полагают, что формирование инверсионных зон маломинерализованных вод в глубоких горизонтах есть общая гидрогеохимическая особенность областей интенсивного прогибания и накопления мощных осадочных толщ, характерная для альпийских краевых прогибов и межгорных впадин (особенно нефтегазоносных)

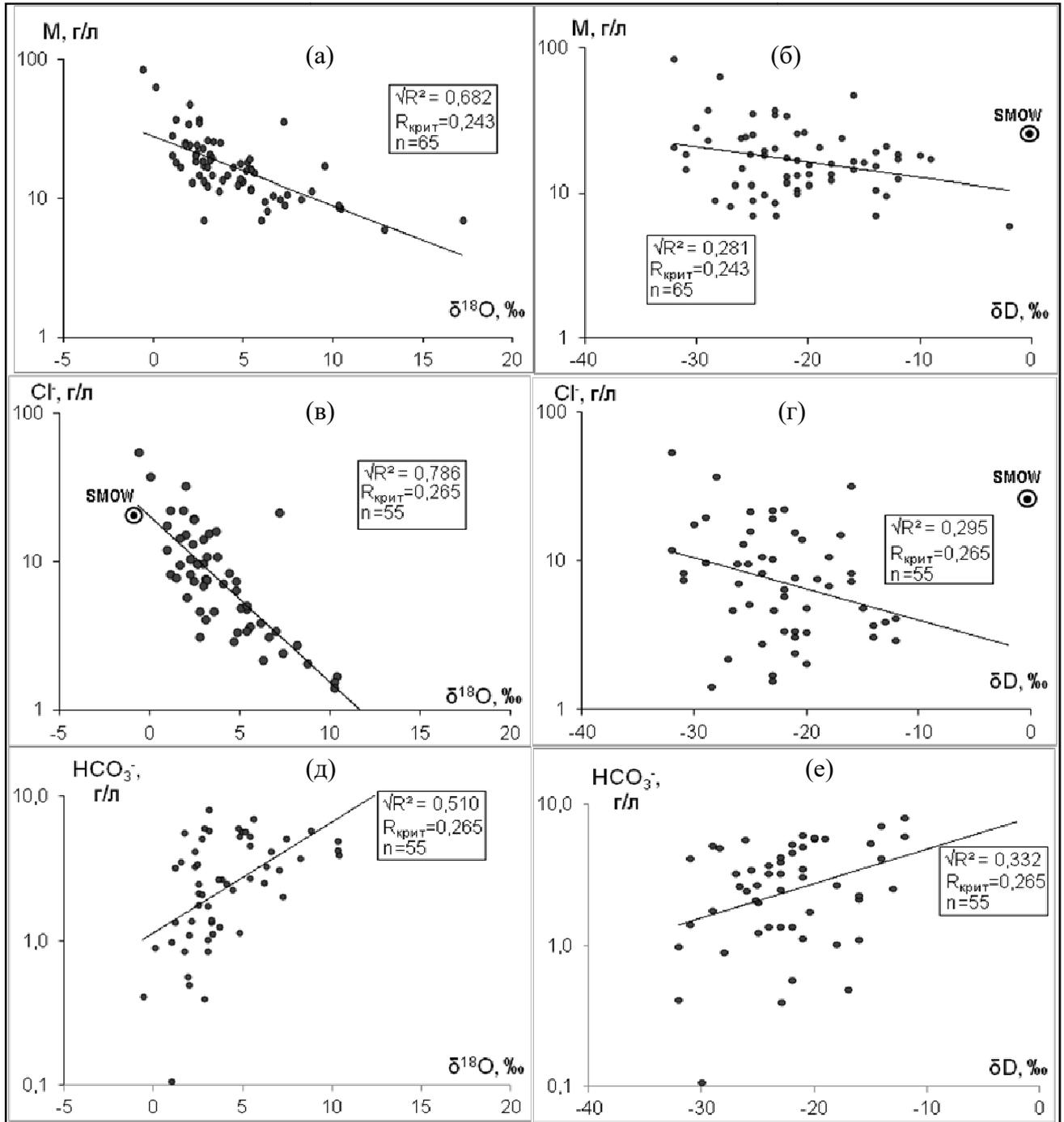


Рис. 5.1.2.2. Соотношение в ГВФ ЮКП значений δD (а, б, в) и δ¹⁸O (г, д, е) с величиной минерализации и концентрациями Cl и HCO₃⁻.

Таблица 5.1.2.1. Изотопный состав H₂O грязевых вулканов ЮКП

№ гв на рис.2.1.3	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	δ ¹⁸ O	δD	Δ ¹⁸ O	Ист-к свед.*)
				‰ SMOW			
1	2	3	4	5	6	7	8
Прикаспийская область							
37	29/10	гв. Зорат (Хыдырзынды-2)	2010	7,2	-25	11,6	3
47	18/12	гв. Кайнарджа	2012	0,1	-28	4,9	1
68		гв. Абиха		7,3	-25	11,7	2
Апшеронская область							
3	3/10	гв. Учтепе	2010	7,4	-21	11,3	3
12	10/10	гв. Пельпеля-Гарадаг	2010	3,1	-19	6,7	3
21	17/10	гв. Шорбулаг	2010	2,1	-22	6,1	3
23	19/10	гв. Давабойну	2010	3,2	-24	7,5	3
42	34/10	гв. Чегалдаг	2010	6,2	-13	9,1	3
30	25/10	гв. Отман-Боздаг	2010	3,8	-18	7,3	3
Шемахино-Гобустанская область							
1	1/10	гв. Пирекяшкюль сев. группа	2010	3,1	-12	5,9	3
2	2/10	гв. Пирекяшкюль южн. группа	2010	2,8	-21	6,7	3
2		гв. Пирекяшкюль	1985	5,4	-18	8,9	2
4	4-1/10	гв. Дашгиль, сопочное поле	2010	2,0	-17	5,4	3
5	4-2/10	гв. Дашгиль, кр. сальза (озеро)	2010	2,5	-29	7,4	3
5		гв. гв. Дашгиль	1985	2,8	-12	5,6	2
6	5/10	гв. Бахар	2010	4,1	-26	8,6	3
7	5-1/10	гв. Бахар, северн. группа	2010	2,5	-23	6,6	3
7		гв. Бахар	1985	9,5	-9	11,9	2
8	6/10	гв. Сарыбога, зап. группа	2010	3,2	-31	8,3	3
9	7/10	гв. Котур-Даг	2010	2,3	-31	7,4	3
9		гв. Котур-Даг	1985	5,3	-14	8,3	2
10		гв. Айрантекян	1985	5,2	-10	7,7	2
22	18/10	гв. Шахигая	2010	1,9	-22	5,9	3
24	20/10	гв. Галендарахтарма	2010	5,6	-14	8,6	3
25	21/10	гв. Нардаран-ахтарма Восточная	2010	5,4	-15	8,5	3
26	22-1/10	гв. Демирчи (коричневая пульпа)	2010	10,4	-23	14,5	3
27	22-2/10	гв. Демирчи (серая пульпа)	1985	10,3	-23	14,4	3
27		гв. Демирчи-1	1985	6,0	-14	9,0	2
27		гв. Демирчи-2	1985	17,2	-25	21,6	2
28	23/10	гв. Малый Мерезе	2010	7,0	-21	10,9	3
31	26/10	гв. Чеилдаг	2010	4,9	-20	8,7	3
32	26-1/10	гв. Чеилдаг, северная группа	2010	4,7	-12	7,5	3
33	26-2/10	гв. Чеилдаг, западная группа	2010	6,6	-14	9,6	3
34	26-3/10	гв. Чеилдаг, южная группа	2010	5,4	-22	9,4	3
38	30/10	гв. Гылыч	2010	4,8	-22	8,8	3
39	31/10	гв. Агдамская группа	2010	2,7	-29	7,6	3
40	32/10	гв. Арзани	2010	5,1	-20	8,9	3
41	33/10	гв. Шекихан	2010	8,2	-24	12,5	3
48	1/12	гв. Каламадын, западная группа	2012	4,8			1
49	2/12	гв. Инчабель Северный	2012	3,00			1
50	9/12	гв. Шихзаирли	2012	6,3	-27	10,9	1
45	10/12	гв. Астраханка Северная	2012	10,3	-28	15,1	1
45		гв. Астраханка	1985	12,8	-2	14,3	2
51	12/12	гв. Кырлых	2012	3,0	-20	6,8	1
52	13/12	гв. Малый Харамы	2012	1,70			1
53	15/12	гв. Гушчу	2012	1,0	-32	6,3	1
54	16/12	гв. Матраса	2012	1,7	-26	6,2	1
54		гв. Матраса	1985	2,4	-13	5,3	2

Таблица 5.1.2.1. Окончание

№ гв на рис.2.1.3	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\Delta^{18}\text{O}$	Ист-к свед. *)
				% SMOW			
1	2	3	4	5	6	7	8
Шемахино-Гобустанская область							
55	19/12	гв. Дашмардан (верхняя сальза)	2012	5,4	-25	9,8	1
55	19-1/12	гв. Дашмардан (нижняя сальза)	2012	3,6	-27	8,2	1
56	20/12	гв. Баскал (северная группа сальз)	2012	2,8	-23	6,9	1
57	21/12	гв. Вейс	2012	8,8	-20	12,6	1
Прикуринская область							
11	9/10	гв. Хыдырлы	2010	1,0	-30	6,0	3
13	11/10	гв. Дуровдаг	2010	1,2	-23	5,3	3
14	12/10	гв. Дуздаг, изливающая воду мал. сальза	2010	2,0	-16	5,3	3
15	12-1/10	гв. Дуздаг, центральная сальза (дожд. вода)	2010	3,3	-21	7,2	3
16	13/10	гв. Нефтечала Южная	2010	-0,6	-32	4,7	3
18	14/10	гв. Малый Мишовдаг	2010	2,3	-23	6,4	3
19	15/10	гв. Большой Мишовдаг	2010	2,5	-16	5,8	3
20	16/10	гв. Яндере	2010	3,0	-18	6,5	3
29	24/10	гв. Калмаз	2010	4,4	-16	7,7	3
35	27/10	гв. Ахтарма-Пашалы	2010	1,5	-21	5,4	3
43	35/10	гв. Бяндован	2010	3,7	-25	8,1	3
66	14/12	гв. Большой Харамы (центр вулкана)	2012	2,7	-25	7,1	1
66	14-2/12	гв. Большой Харамы (восточная группа сальз)	2012	2,4	-26	6,9	1
Поверхностные воды и нефтепроявления							
17	13-1/10	Нефтечала, скв.	2010		-32		3
67	8/12	с.Джанги, нефтепроявление	2012	-1,5	-25	2,8	1
1р	1р/10	р.Кура	2010	-10,2	-59	-1,6	3
3р	3р/10	родник в р-не Демирчи	2010	-9,8	-57	-1,4	3
4р	4р/10	р.Демирчи	2010	-9,6	-55	-1,5	3
5р	5р/10	Канал из р.Самур	2010	-11,5	-67	-1,9	3
6р	6р/10	Водохранилище в г.Баку	2010	-10,2	-60	-1,5	3
7р	7р/10	Каспийское море в районе Ширванского з-ка	2010	-3,4	-27	1,2	3

*) 1-эта работа; 2-Селецкий, 1991; 3-Лаврушин и др., 2014

Таблица 5.1.3.1. Изотопный состав H_2O грязевых вулканов СКП

№ гв на рис.2.1.6	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\Delta^{18}\text{O}$	Ист-к свед. *)
				% SMOW			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	09/97	г.в. Ахтала, г. Гурджаани	1997	9,6	-12,9	12,4	1
2	02/97	г.в. Пховели	1997	3,9	-24,4	8,2	1
4	03/97	г.в. Кила-Купра	1997	2,5	-27,0	7,1	1
4		г.в. Кила-Купра	1985	2,0	-1,0	3,4	2
6	07/97	г.в. Байда	1997	3,5	-16,9	6,8	1

*) 1-Лаврушин и др., 2005; 2-Селецкий, 1991.

с их высокими геотермическими градиентами и аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Минимальная глубина проявления такой инверсии характерна для наиболее активных в тектоническом отношении структур с максимальными значениями градиента.

Найденные тренды (рис. 5.1.2.2) указывают на разбавление вод с повышенным содержанием хлор-иона водами менее минерализованными и более изотопно-тяжелыми по кислороду. Экстраполяция полученного тренда позволяет предполагать, что в этих водах величина $\delta^{18}\text{O}$ приближается к 25-30 ‰. По нашему мнению, участие таких вод в формировании ГВФ объясняет вертикальную инверсию минерализации подземных вод в нефтегазоносных бассейнах.

В работе [Dia et al., 1999] авторы связывают положительный «кислородный сдвиг» $7,5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 10\text{‰}$, отмеченный в водах грязевых вулканов Тринидада, с взаимодействием вода-порода в осадочных бассейнах, содержащих в основном карбонатные породы при температурах 120-180°C [Heydari, 1997].

5.1.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район)

Данные об изотопном составе воды четырех исследованных грязевых вулканов Кахетии взяты из работ [Лаврушин и др., 2005; Селецкий, 1991], приведены в табл. 5.1.3.1 и показаны на рис. 5.1.3.1. В ГВФ этих вулканов значения $\delta^{18}\text{O}$ варьируют от 2,0 до 9,6 ‰. Значения δD в них немного выше, чем на Тамани, и сходны с азербайджанскими, варьируя от -1 до -27‰, но при этом резко выделяется проба из вулкана Кила-Купра [Селецкий, 1991]. Фигуративные точки, отвечающие результатам, полученным В.Ю. Лаврушиным с коллегами, значительно отклонены вправо от линии метеорных вод, позволяя предполагать значительную

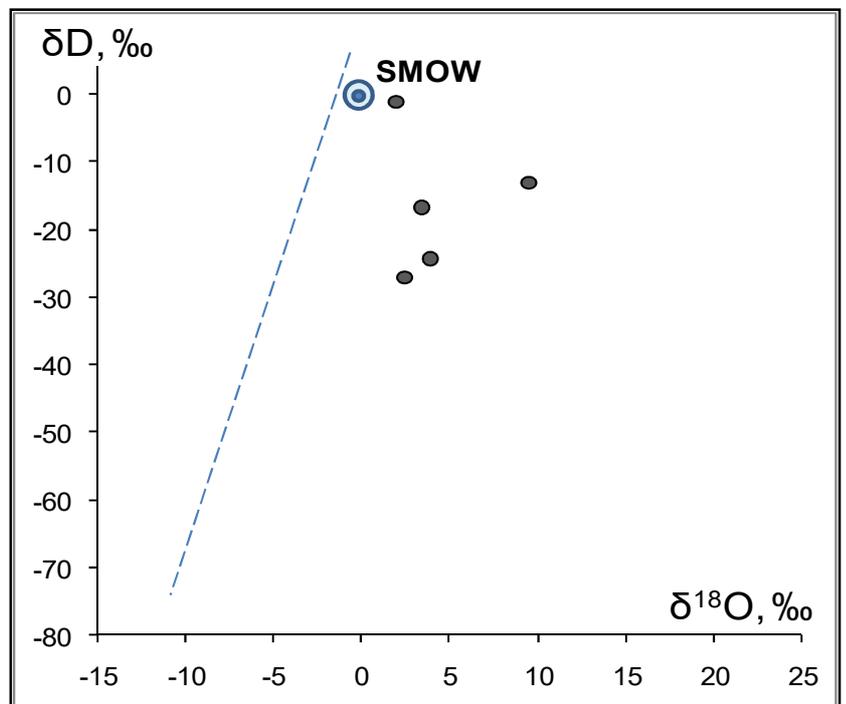


Рис. 5.1.3.1. Изотопный состав H_2O грязевых вулканов СКП (Кахетинский район). Кружки - фигуративные точки грязевых вулканов. Большой кружок - фигуративная точка морской воды (SMOW, standard mean oceanic water), пунктир - «линия Крэйга».

роль «кислородного сдвига» в формировании ГВФ. Из-за малого количества данных выяснить связь изотопного и химического состава грязевулканических вод в Кахетии не удалось.

5.1.4. Общие черты и региональные особенности состава H_2O

Как следует из данных, приведенных в разделах 5.1.1 - 5.1.3, ГВФ Кавказского региона по изотопному составу H_2O в разных грязевулканических провинциях очень похожи (Табл. 5.1.4.1, рис. 5.1.4.1). При этом они сильно отличаются как от местных поверхностных (морских и речных), так и нефтяных вод, что уже отмечалось И.С. Гулиевым с коллегами [2004]. Еще резче отличаются ГВФ от углекислых минеральных вод Северного Кавказа, которые много лет являются объектом разносторонних гидрогеохимических исследований, в том числе изотопных. Такие исследования включали изучение состава H_2O , итоги которого подведены в обобщающих работах В.Ю.Лаврушина [2012] и Е.О.Дубининой [2013].

Таблица 5.1.4.1. Изотопный состав H_2O в водах Кавказского региона

Типы вод, провинции	δD , ‰	$\delta^{18}O$, ‰	ссылка
ГВФ, Керченско-Таманская провинция (КТП)	-39,0 ÷ -10,8	-4,9 ÷ +14,2	Эта работа
ГВФ, Южно-Каспийская провинция (ЮКП)	-32,0 ÷ -2,0	+1,0 ÷ +17,2	Эта работа
ГВФ, Средне-Куринская провинция (СКП)	-1,0 ÷ -27,0	+2,0 ÷ +9,6	*1
Пластовые воды (НГ м-е Нефтечала)	-73,0 ÷ -49,0	-11,7 ÷ -2,4	*2
Пластовые воды НГ мест-й Азово-Кубанского бассейна	-68,0 ÷ -58,0		*3
Метеогенные пресные воды	-67,0 ÷ -55,0	-11,5 ÷ -9,6	Эта работа
Морские воды (Азовское море)	-42,0	-3,4	*4
Морские воды (Черное море)	-18 ÷ -25	-4 ÷ -3	*3
Морские воды (Каспийское море)	-27,0	-3,0	Эта работа
Углекислые воды центрального сегмента Большого Кавказа	-108,0 ÷ -40,0	-15,1 ÷ -2,0	*1

*1 – Лаврушин, 2012, *2 – Селецкий и др., 1974, *3 Селецкий и др., 1991, * 4 – Ветштейн, 1982.

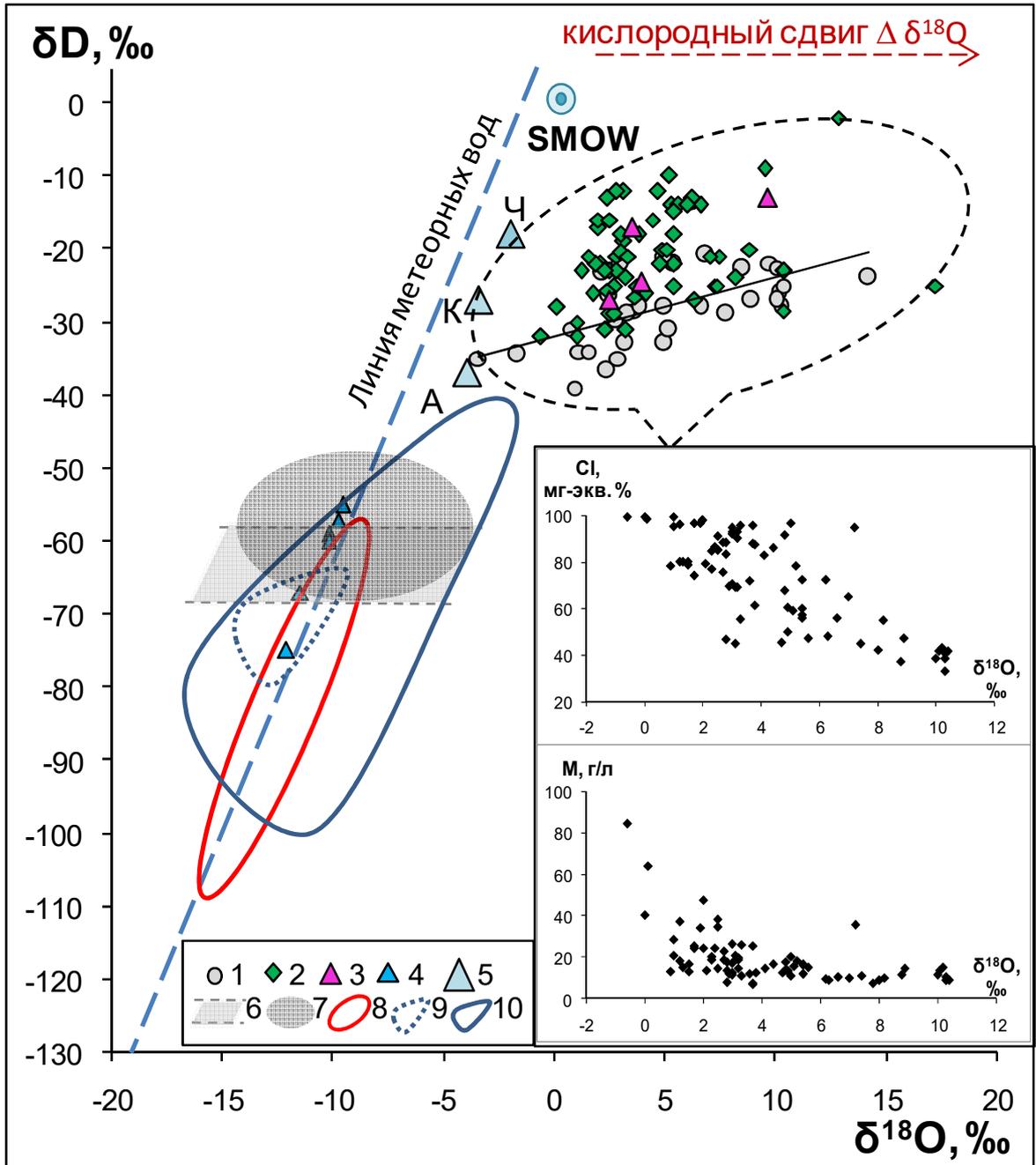


Рис. 5.1.4.1. Изотопный состав H_2O в подземных флюидах Кавказского региона. Условные обозначения: 1-3 – ГВФ КТП (1), ЮКП (2) и СКП (3); 4 – пресные воды, 5 – моря (А - Азовское, К - Каспийское, Ч -Черное), 6-7 – пластовые воды НГ месторождений по [Селецкий, 1974, 1991]: диапазон δD в Азово-Кубанском бассейне (6), месторождение Нефтечала в ЮКП (7), 8-10 – поля фигуративных точек углекислых источников по [Селецкий, 1995, Лаврушин, 2012, Дубинина, 2013] Приэльбрусся (8), Западного Кавказа (9), скважин КМВ (10). Линией показан «таманский» тренд ($R = 0,565 > 0,35 = R_{\text{крит}}^{0.05}$, $n = 32$).

Во всех кавказских грязевулканических провинциях на диаграммах $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ фигуративные точки ГВФ значительно отклонены направо от линии метеорных вод («линии Крэйга» [Craig, 1961, 1963]), особенно сильно в сторону утяжеления изотопного состава кислорода (см. рис. 5.1.1.1, 5.1.2.1 и 5.1.3.1). В каждой из них максимальные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ значительно выше, чем в исходном метеогенном «конечном члене», в котором это значение в регионе, по-видимому, около -5‰ . Таким образом, направленность изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD везде оказывается практически идентичной. Такое схожее их поведение свидетельствует об общем механизме образования грязевулканических вод.

На диаграмме $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ точка современной океанической воды (SMOW), в которой $\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1\text{‰}$ (при содержании 19,35 г/л хлора и 0,14 г/л HCO_3 [Хорн, 1972]), лежит гораздо выше «метеогенного» начала значимого тренда, выявленного в грязевых вулканах Таманского полуострова. В свою очередь, этот тренд пересекается с «линией Крэйга» гораздо выше точек как поверхностных вод атмосферного происхождения, так и близких к ним по изотопному составу H_2O пластовых вод Азово-Кубанского и Куринского нефтегазоносных бассейнов, так что ни те, ни другие не могут быть источником водной фазы ГВФ. Поэтому исходным «конечным членом» таманского тренда скорее всего нужно считать воды Азовского моря, к которым близки и воды Каспийского.

Но, как следует из данных, приведенных в [Лаврушин, 2012, рис. 5.16 и 7.30] и отображенных в [Дубинина, 2013, рис. 18], еще ниже полей изотопных составов пластовых вод НГ-месторождений располагаются большей частью фигуративные точки углекислых вод Большого Кавказа – из источников его центрального (Эльбрус-Казбекского) и западного сегментов и скважин Кавказских Минеральных Вод, так что изотопные составы грязевулканических и углекислых вод столь же резко различны, как и их минерализация. Величина последней в северокавказских нарзанах, согласно табл. 5.1 в [Лаврушин, 2012], в 94 пробах из 172 меньше 2,5 и еще в 43 меньше 5,0 г/л, т.е. ниже минимальной в ГВФ, в которых средние в разных провинциях составляют 13,3-22,4 г/л (см. рис. 4.4.1). По типу

же минерализации подавляющее большинство ГВФ (84%) относится к Cl/Na и Cl-HCO₃/Na водам, тогда как углекислые источники – к HCO₃/Na-Ca.

Однако изотопный состав кислорода в водах грязевых вулканов контролируется не столько исходной величиной $\delta^{18}\text{O}$, сколько составом вмещающих пород (коллекторов), их температурой и материальным балансом в системе «вода–порода».

«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 [Dahlanmann, 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 установленными нами корреляционными связями между значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и концентрациями ионов Cl⁻ и HCO₃⁻ (рис. 6), которые указывают, что ГВФ с максимальными значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ содержат меньше хлора.

Проведенным нами опробованием грязевых вулканов КТП и ЮКП обнаружены статистически значимые, но противоположные по знаку корреляционные связи между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и концентрациями ионов Cl⁻ и HCO₃⁻ (рис.5.1.2.2. в-е). Они формально указывают на разбавление вод с повышенным содержанием хлор-иона водами менее минерализованными и более изотопно-тяжелыми по кислороду отражая участие в формировании изотопного состава H₂O грязевулканических флюидов процесса иллитизации смектита, при котором высвобождается изотопно-тяжелая возрожденная вода. Происхождение таких вод – главная проблема формирования ГВФ.

Величина изотопно-кислородного сдвига служит критерием «застойности» пластовых вод или в более общем случае, как отмечается в работе [Ферронский, Поляков, 1983], показателем «глубинности» подземных вод. В наших же пробах наименьшими значениями $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются как раз наиболее минерализо-

ванные воды (рис. 5.1.2.1), так что повышение значений $\delta^{18}\text{O}$ в кавказских ГВФ не может быть следствием увеличения роли в их питании рассолов эвапоритового типа. Вместе с тем, значения $\delta^{18}\text{O}$ растут с увеличением концентраций гидрокарбонат-иона, которые, как было показано в Главе 4, положительно коррелируют с содержанием CO_2 в газовой фазе ГВФ ЮКП.

Согласно А.А. Карцеву [1972] и В.Е. Ветштейну [1982], «возрожденные» (высвобождающиеся, «возрождающиеся») воды образуются, главным образом, «за счет дегидратации седиментогенных материалов». По мнению этих исследователей, бóльшая часть таких вод выделяется при перестройке структуры глинистых минералов за счет высвобождения из них межслоевой слабосвязанной воды в процессе уплотнения осадков. Так, при переходе монтмориллонита, содержащего до 24% вес. кристаллизационной воды, в иллит и другие гидрослюды в них остается ее не более 10% вес., а остальные 14% вес., высвободившись, переходят в поровое пространство песчаных прослоев, превосходя на целый порядок содержащееся там ранее количество поровой воды [Карцев, 1972, стр. 67].

По мнению В.Е. Ветштейна [1982], возрожденные воды *«могут выделяться при трансформации и других глинистых минералов не-монтмориллонитового типа, а также цеолитов, гидроокислов, гипса и т. п., количество таких вод может быть значительным и существенно влиять на химический и изотопный составы подземных вод...»* [там же, стр. 143]. Этим водам присуща *«...как правило, относительно низкая минерализация (15-40 г/л) и гидрокарбонатно-натриевый и сульфатно-натриевый типы вод»* [Карцев, 1972, с. 68].

Тем не менее, проблему генезиса грязевулканических вод с ультравысокими 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 ($\delta^{18}\text{O} \sim 25‰$) [Savin, Epstein, 1970], и 2) их дегидратация (или изотопный обмен в системе «вода–порода») происходят в изотопном равновесии между минералами и водой при температурах 100-120°C и фракцио-

нировании в системе вода-минерал ~ 12-15‰ [Sheppard, Gilg, 1996]. Но глинистые толщи, состоящие преимущественно из продуктов физического выветривания (а не из аутигенных глинистых минералов), имеют существенно более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, а 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].

Соотношение изотопного и химического состава вод. Обнаруженная в КТП и ЮКП антибатная связь соотношения содержания хлор-иона и изотопного состава кислорода формально указывает на разбавление вод с повышенным содержанием хлор-иона водами менее минерализованными и более изотопно-тяжелыми по кислороду, отражая участие в формировании изотопного состава H_2O грязевулканических флюидов процесса иллитизации смектита, при котором высвобождается изотопно-тяжелая возрожденная вода.

Как было отмечено в разделе 4.2, грязевулканические воды Азербайджана по типу минерализации более разнообразны, чем таманские, подразделяясь на «хлоридные» и «содовые» (см. Приложение 2). К первым отнесены воды Cl/Na и Cl/Na-Ca типов с долей хлор-иона более 75 мг-экв. % и общей минерализацией более 24 г/л. Вторую составляют воды с меньшей минерализацией, относящиеся к $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$ или $\text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$ типам. В этих водах концентрация иона HCO_3^- колеблется от 1,2 до 12,8 г/л, составляя 25–67 мг-экв. %.

«Хлоридные» воды, особенно широко развитые в Прикуринской области Азербайджана, отличаются от «содовых» меньшими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 4.2.1, Приложение 2 и таблицу 5.1.2.1). Следовательно, изотопный состав вод Cl/Na типа был в меньшей степени модифицирован в литогенезе, чем опресненных вод «содового» типа.

Отрицательная корреляция $\delta^{18}\text{O}$ с содержанием хлор-иона (см. рис. 5.1.2.2в) свидетельствует, что Cl/Na воды формируются на меньших глубинах, чем $\text{HCO}_3\text{/Na}$, т.е. налицо вертикальная гидрохимическая инверсия. Утяжеление кислорода вниз по разрезу согласуется с представлением о его поступлении при по-

вышенных температурах из предположительно [Якубов и др., 1980; Холодов, 2002; Попков, 2006] залегающих глубже тектонических пластин мезозойских карбонатов с $\delta^{18}\text{O} \sim 25\%$. Кроме того, чем больше в растворе углекислоты, тем активнее он взаимодействует с карбонатным компонентом глинистых вмещающих толщ.

Сопоставление изотопных и химических характеристик вод Cl/Na типа все-таки скорее показывает разнородность источников их водного питания. Например, на рис. 5.1.2.2в фигуративные точки проб из Прикуринской области с концентрацией хлор-иона около 20 г/л располагаются вблизи точки SMOW (Cl = 19 г/л, $\delta^{18}\text{O} \sim 0\%$), а на рис. 5.1.2.1б вблизи еще «более пресной» точки Каспийского моря. Но вода из вулкана Нефтечала-Южная с самой высокой концентрацией [Cl] = 54,7 г/л характеризуется самым низким значением $\delta\text{D} = -35\%$ (рис. 5.1.2.1б). Это позволяет предполагать участие в питании Cl/Na грязевулканических вод не столько древних эвапоритовых рассолов (они бы стали изотопно-тяжелее по кислороду), сколько относительно пресных (инфильтрационных) вод, выщелачивающих соленосные отложения.

Представление о разной природе ионов Cl и HCO_3 в грязевулканических водах вытекает из наблюдающейся как в таманских, так и азербайджанских образцах симбатной связи величин $\delta^{18}\text{O}$ с концентрацией HCO_3 (рис. 5.1.1.2б и 5.1.2.2д). Большой разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ в ГВФ – от -4,9 до 10‰, кажется связанным хотя бы частично с примесью эллизионных вод, источником которой служат глинистые породы седиментационных бассейнов.

По высоким значениям $\delta^{18}\text{O}$ грязевулканические воды можно сопоставить только с формационными рассолами, залегающими на значительных глубинах, и некоторыми высокотемпературными гидротермами. Но от тех, и от других ГВФ существенно отличаются химическим составом и температурами. Наиболее вероятным объяснением обогащения ГВФ тяжелым изотопом кислорода представляется высокотемпературный (не ниже 100°C) обмен с осадочными породами, тогда как температуры ГВФ обычно много ниже. Поэтому в данном случае и обмен с магматическими породами или дегазацию магм тоже можно исключить – в равно-

веси с гранитами ($\delta^{18}\text{O} = 10 \pm 2\text{‰}$) вода может иметь значения $\delta^{18}\text{O} > 10\text{‰}$ при температурах не ниже 400-500°C, а в равновесии с базальтами ($\delta^{18}\text{O} = 6 \pm 1\text{‰}$) – при еще более высоких. В общем, хотя обогащение ГВФ тяжелым изотопом кислорода – несомненный результат взаимодействия с осадочными породами, в которых доминировали аутигенные минералы с высокими значениями $\delta^{18}\text{O} = 25\text{‰}$ -30‰, определить конкретный тип этих пород является не простой задачей.

Е.О. Дубининой с коллегами [2004] были предложены различные модели формирования изотопного состава ГВФ. Наиболее вероятной считается модель изотопного обмена грязевулканических вод с глинистыми минералами водовмещающих толщ и органическим веществом при литогенезе: *«...формирование вод выбросов грязевых вулканов Тамани происходит при активном участии воды в процессах постседиментационного преобразования минерального и органического вещества, которые контролируют ее изотопные параметры»* [Дубинина, 2013, стр. 38].

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 интерпретировать как результат изотопного обмена флюидов с осадочными карбонатами, залегающими на глубинах 4-5 км, что согласуется с предполагаемым [Якубов и др., 1980; Холодов, 2002] присутствием в геологическом разрезе грязевулканических провинций Кавказа тектонических пластин, сложенных мезозойскими карбонатами, наличием обломков известняков в брекчии некоторых вулканов и данными по изотопному составу стронция в ГВФ Тамани [Буякайте и др., 2014].

Вместе с тем, от высокотемпературных гидротерм и формационных рассолов, залегающих на значительных глубинах, воды грязевых вулканов существенно отличаются химическим составом и низкими температурами, обычно близкими к среднегодовой температуре земной поверхности, что противоречит предложенному объяснению высоких значений $\delta^{18}\text{O}$ в ГВФ.

Положительная корреляция величин $\delta^{18}\text{O}$ в водах грязевых вулканов и концентраций в них HCO_3^- -иона (см. Рис. 5.1.1.2) поддерживает представления о генетической связи грязевого вулканизма с генерацией углерод-содержащих газов из-за распада ОВ в осадочном чехле молодых прогибов, глинистые толщи которого подвергается еще и минеральным преобразованиям [Губкин, Федоров, 1938; Шатский, 1965; Холодов, 2002, и др.]. Поэтому в следующем разделе рассматриваются особенности изотопного состава углерод-содержащих компонентов грязевулканических флюидов.

5.2. Изотопный состав С-содержащих продуктов грязевого вулканизма

Изотопный состав углерода в природных объектах из-за фракционирования изотопов ^{12}C и ^{13}C в геохимических процессах разнообразен, отличая разные вещества и геологические объекты. В качестве универсального стандарта изотопного состава углерода принимают углерод карбоната окаменелости *Belemnite* *Americana* из позднемеловой формации Пи-Ди (Южная Каролина, США), $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0\text{‰}$ [Craig, 1957]. Современные представления об изотопном составе углерода в геологических объектах обобщены на рис. 5.2.1. В высокотемпературных углерод-содержащих продуктах мантии: алмазах из кимберлитовых трубок, карбонатах, вулканических газах и газовых включениях в базальтах в подавляющем большинстве случаев значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют $-6 - +2\text{‰}$, которые обычно принимаются в качестве “мантийных” [Фор, 1989; Покровский, 2000; и др.]. В небольшом количестве в мантийных породах иногда присутствуют восстановленные формы углерода с более низкими значениями $\delta^{13}\text{C} \sim -25 \text{‰}$, которые связываются с дегазацией магм [Pineau and Javoy, 1983; 1994; Taylor, 1986] или, реже, с гетерогенностью мантии [Deines, 2002]. Значения $\delta^{13}\text{C} > (0 \pm 2) \text{‰}$ в мантийных породах и высокотемпературных газах неизвестны.

Термодинамические расчеты показали, что в ходе изотопного обмена в системе $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ в метане преимущественно накапливается легкий изотоп углерода

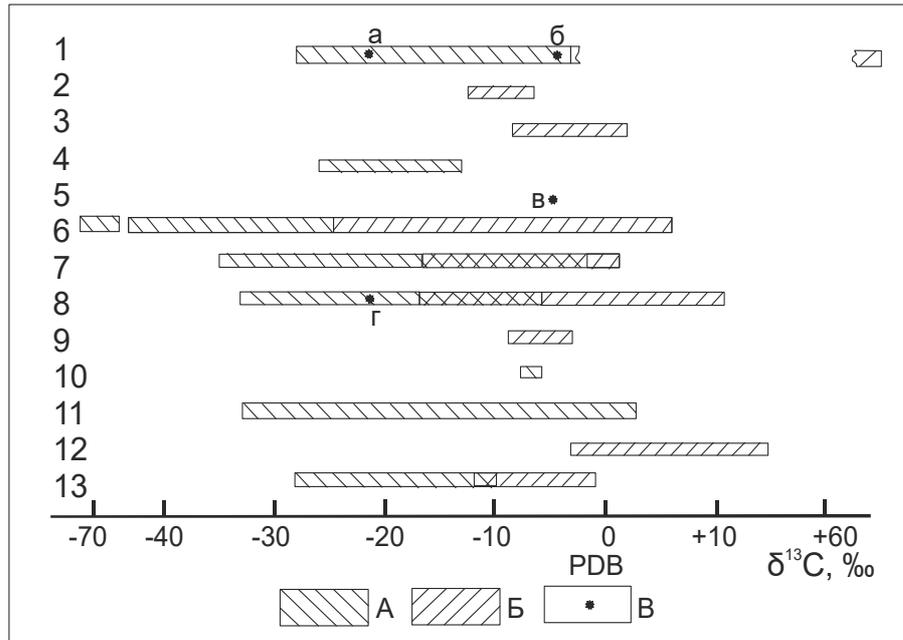


Рис. 5.2.1. Изотопный состав углерода в природных объектах относительно PDB (по [Кононов, Поляк, 1985]). А – восстановленные формы углерода (алмаз, графит, рассеянный углерод, углеводороды, битумы, угли), Б – окисленные формы (карбонаты, бикарбонаты, CO_2), В – средневзвешенные значения. Цифрами обозначены: 1 – метеориты; 2 – атмосфера ($\text{CO}_2(\text{возд})$); 3 – гидросфера; 4 – биомасса; 5 – земная кора в целом; 6 – осадочные породы (включая горючие ископаемые и почвенную CO_2); 7 – метаморфические породы; 8 – изверженные породы в целом; 9 – карбонаты; 10 – графит; 11 – алмаз; 12 – гидротермальные минералы, жильные и натечные; 13 – газы вулканов и гидротерм. Буквами обозначены: а – каменные метеориты ($\delta^{13}\text{C} = -22\text{‰}$), б – углистые хондриты (-5‰), в – земная кора в целом (-5‰), г – рассеянный углерод изверженных пород (-22‰).

^{12}C , а в углекислоте тяжелый ^{13}C [Bottinga, 1969]. Ассоциация метана, обедненного изотопом ^{13}C , и обогащенной им же углекислоты установлена в залежах природного газа [Wasserburg et al., 1963; Milkov, 2011], в морских осадках, богатых органическим веществом [Nissenbaum et al., 1972], в гиперэвтрофных озерах [Gu et al., 2004] и наблюдается в грязевых вулканах.

Изотопный состав углерода в углекислоте и метане во многом зависит от обстановки формирования этих газов. Наименьшие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -70\text{‰}$ характерны для биогенного метана, в то время как более высокие значения этого параметра соответствуют термokatалитическому метану [Галимов, 1973]. Известно, что величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ растет с температурой: от $\sim -55\text{‰}$ при $\sim 100^\circ\text{C}$ до -35‰ при $\sim 300^\circ\text{C}$ [Прасолов, Лобков, 1977; Прасолов, 1990].

В этой главе рассматриваются результаты определений изотопного состава углерода в метане и углекислоте ГВФ и в карбонатном веществе грязевулканической пульпы опробованных нами районов в сопоставлении с данными, полученными другими исследователями [Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970].

5.2.1. Керченско-Таманская провинция

Изотопный состав углерода газов. В 29 из 32 проб газа, взятых нами на грязевых вулканах КТП, изотопный состав углерода метана меняется в узких пределах – от $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -59,5$ до $-44,0\text{‰}$ PDB (см. табл. 5.2.1), отвечая условиям термокаталитического преобразования органического вещества. Метан из гв Гладковского характеризуется аномально «тяжелым» значением $\delta^{13}\text{C} = -33,75\text{‰}$. В газах этого вулкана подобные значения ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -33,4\text{‰}$) отмечались еще при его опробовании в 1980 г. [Валяев и др., 1985]. Самые же низкие величины $\delta^{13}\text{C} = -72,5$ и $-70,0\text{‰}$, указывающие на микробный синтез метана, обнаружены в газах гв Гнилая. Среднее в КТП значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -49,8\text{‰}$, при $n = 32$. В свободной углекислоте ГВФ величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ гораздо больше, находясь в диапазоне от $-21,8$ до $+22,8\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = +4,3\text{‰}$, при $n = 31$).

Изменчивость $\delta^{13}\text{C}$ во времени. При опробовании одного объекта в разные годы или при исследовании различных сальз одного вулкана значения $\delta^{13}\text{C}$ как в метане, так и углекислоте несколько варьируют. Так, наблюдения на вулкане Шуго с отбором проб в течение 2 часов с 15-минутным интервалом показали вариации $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от $-39,0$ до $-37,1\text{‰}$, а $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ от $-4,7$ до $-1,8\text{‰}$ [Войтов, 2001]. Но, согласно [Валяев и др., 1985], опробование этого же вулкана в 1977–1981 гг. показало гораздо более широкие вариации этих показателей – до $\sim 25\text{‰}$. Еще более сильные колебания величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ – до 35‰ – были обнаружены нами на Южно-Нефтяном вулкане при его опробовании в 2001 и 2009 годах. Не вполне ясна, однако, причина широких вариаций изотопного состава углерода в углекислоте грязевых вулканов, расположенных близко друг от друга и, по-видимому, связанных с общим источником. Если в метане большинства грязевых вулканов Таманского полуострова величины $\delta^{13}\text{C}$ укладываются в диапазон $\sim 20\text{‰}$, то в углекислом газе тех же вулканов разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ достигают $40,6\text{‰}$.

Таблица 5.2.1. Изотопный состав углерода флюидов грязевых вулканов КТП

№ на рис.2.1.2	№обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB				$\delta^{18}\text{O}$, ‰ PDB		Ист-к свед. ^{*)}
				CH ₄	CO ₂	HCO ₃	CaCO ₃ (глины)	CaCO ₃ (глины)		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Таманский полуостров (КТП)										
1	47/01	Семигорский гв.	2001	-38,50	-0,50				2	
1	14-1/09	Семигорский гв.	2009	-48,8	-3,9	9,1			1	
1	14-2/09	Семигорский гв.	2009			7,9	1,40	28,20	1	
1	14-3/09	Семигорский гв.	2009	-47	0,3	8,9			1	
2	48/01	Гладковский гв.	2001	-33,75	6,55				2	
2	2/09БГ	Гладковский гв.	2009			27,0	1,80	29,50	1	
2	2-1/09	Гладковский гв.	2009	-34,6		7,3			1	
2	2-4/09	Гладковский гв.	2009			17,5			1	
2	2-8/09	Гладковский гв.	2009			23,7			1	
2	2-12/09	Гладковский гв.	2009			6,1			1	
2	2-13/09	Гладковский гв.	2009			13,4			1	
3	49/01	Шуго гв.	2001	-40,08	8,60				2	
3	3-1/09 БГ	Шуго гв.	2009	-46,9	-2,1	33,1	3,60	30,70	1	
3	3-2/09	Шуго гв.	2009			30,4			1	
3	3-3/10	Шуго гв.	2009			4,1			1	
4	50/01	Восток гв.	2001						2	
4	15/09	Восток гв.	2009	-52	-1,5	7,6			1	
4	15/09БГ	Восток гв.	2009			7,3			1	
5	51/01	Бугазский гв.	2001	-38,7	-1,5				2	
5	4-1/09	Бугазский гв.	2009	-48,1	22,8	30,8	1,30	30,40	1	
5	4-2/09	Бугазский гв.	2009			31,6			1	
5	4-3/09 БГ	Бугазский гв.	2009			31,1			1	
5	4-3/09	Бугазский гв.	2009	-44	21	30,3			1	
6	5/09	Поливадина гв.	2009	-50,5	11,6	24,1			1	
7	53-1/01	Карabetова гора гв.	2001	-42,33	5,08				2	
7	1/09-БГ	Карabetова гора гв.	2009			23,8			1	
7	1/09	Карabetова гора гв.	2009	-45,3	12,2	24,0	0,90	33,00	1	
8	6-1/09	Шапурский гв.	2009	-45	15,5	31,6			1	
8	6-2/09	Шапурский гв.	2009	-47,5	16,8	31,6			1	
8	6-3/09	Шапурский гв.	2009			30,2			1	
8	54/01	Шапурский гв.	2001			23,7			2	
8	17/94	Шапурский гв.	1994	-51,5	15,1	27,2	3,10	29,90	2	
9	55/01	Южно-Нефтяной гв.	2009	-49,8	-21,8				2	
9	7/09	Южно-Нефтяной гв.	2001	-52	13,7	-12,1			1	
10	8/09	Северно-нефтяной гв.	2009	-54,5	16,5	29,0			1	
12	56/01	Цимбалы (центральные) гв.	2001						2	
12	17/09	Центральные(восточные) Цимбалы гв.	2009	-59,5	-9	-1,1			1	
13	16/09	Западные Цимбалы гв.	2009	-53,5	13,5	23,5			1	
14	13-1/09	Кучугурский гв.	2009	-54,5	3,2	19,5	8,40	33,10	1	
14	13-2/09	Кучугурский гв.	2009	-57,5	-17,8	-9,3			1	
15	58/01	Чушка гв.	2001	-53,15	4,60				2	
15	12/09	Чушка гв.	2009	-56,2	6,7	15,8	-0,50	28,90	1	
15	12-1/09	Чушка гв.	2009	-52,5	8,3	17,4			1	
18	60/01	Синяя балка гв.	2001	-54,3	-7,1				2	
19	63/01	Гнилая гв.	2001	-56,30	-13,13				2	
19	9-2/09БГ	Гнилая гв., центр, сальза рядом с озером	2009			3,3	-3,60	28,50	1	
19	9-2/09	Гнилая гв., центр, сальза рядом с озером	2009	-72,5	-4,4	6,0			1	
19	9-3/09	Гнилая гв., южная группа	2009	-70	-4,9	3,3			1	
19	9-1/09	Гнилая гв.	2009			-4,8			1	
21	11/09 БГ	Сопка гв.	2009			5,9	7,90	31,10	1	
21	11/09	Сопка	2009	-44	18,4	9,6			1	
Поверхностные воды										
в1	17-1/09	Центральные(восточные) Цимбалы	2009			5,7			1	
в2	8р/09	р.Казачий Ерик, протока р.Кубань	2009			-10,2			1	
в3	10р/09	озеро на в.Миска	2009			-14,2			1	
в4	12/09 БГ	Лиман, рядом с гв. Чушка	2009			-7,3			1	
в5	12р/09	Лиман, рядом с гв.Чушка	2009			-8,2			1	
в6	16/09р	Озеро на гв.Западные Цимбалы	2009			-9,2			1	

*) 1-Киквадзе и др., 2014; 2-Лаврушин и др., 2005;

Полученные нами на вулканах КТП значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, в общем, сходны с опубликованными для тех же вулканов ранее [Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970], но довольно часто ниже (в среднем на 6‰). В отличие от величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ шире расходятся с опубликованными в цитированных выше работах – раньше диапазон их вариаций во времени был много больше – от -22 до +35,5‰. Причины таких расхождений непонятны.

Изменчивость $\delta^{13}\text{C}$ в пространстве. Пробы, взятые из разных сальз одного вулкана, по изотопному составу углерода как в метане, так и углекислоте обычно различаются мало. Исключение – гв Кучугурский, на котором в 2001 г. в боковой сальзе значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ оказалось намного ниже, чем в центральной. Этот пример иллюстрирует сложность формирования флюидного потока в грязевом вулкане. Проба воды из той же боковой сальзы Кучугурского вулкана отличается еще и аномально высокой концентрацией сульфат-иона (7,9 г/л), присутствие которого вообще не характерно для ГВФ Тамани и, по-видимому, свидетельствует о подмешивании каких-то вод из субповерхностной зоны [Лаврушин и др., 2003, 2005].

Изотопный состав углерода в водорастворенных формах – $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, HCO_3^- и CO_3^{2-} , т.е. $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ (Total Dissolved Inorganic Carbon), в водах таманских вулканов ранее не изучался. Грязевулканические воды характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH, так что основной формой «водорастворенной CO_2 » является ион HCO_3^- . Наши исследования показали, что грязевулканические воды по величине pH сильно отличаются от поверхностных (см. табл. 5.2.1). В 36 из 40 проб величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ меняется от +3,3 до +33,1‰. В четырех же пробах, взятых на вулканах Южно-Нефтяной, Кучугурский, Гнилая и Центральные Цимбалы, значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ отрицательные – -12,1, -9,3, -4,8 и -1,1‰ соответственно. Без них среднее значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ в 36 пробах составляет 18,2 ‰. Наиболее высокие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}} > 29,0\%$ обнаружены на вулканах Бугазском, Шапурском, Северо-Нефтяном и Шуго.

Пространственной закономерности вариаций $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ не установлено. В пробах из разных сальз, отобранных на одном вулкане, значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$, как правило, различаются не более, чем на 4‰. Но на некоторых вулканах – Гладков-

ском, Кучугурском и Шуго диапазон локальных вариаций этого параметра достигал $\sim 28\text{‰}$ (см. табл. 5.2.1). Такие различия могут быть обусловлены как первичными (исходными) геохимическими неоднородностями флюидов, так и влиянием процессов, протекающих на поверхности земли – например, испарения. Соотношение величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в ГВФ определяется фракционированием изотопов углерода между свободной углекислотой и ее растворенными формами, отражая температуру изотопного равновесия [Mook et al., 1974]. В изученных нами 22 парах значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ они в 18 случаях различаются на 8,5–12,5‰, что соответствует температуре равновесия ниже 20°C (рис. 5.2.1.1). Впоказанной на этом рисунке общей выборке наблюдается положительная корреляция значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ($R^2 = 0,407$, $n = 22$; $R = 0,638 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,359$). Если исключить из рассмотрения три фигуративные точки, соответствующие вулканам Южно-Нефтяной, Шуго и Сопка, то линия тренда почти отвечает функциональной зависимости между сравниваемыми параметрами – их равновесию при температуре $\sim 5^\circ\text{C}$.

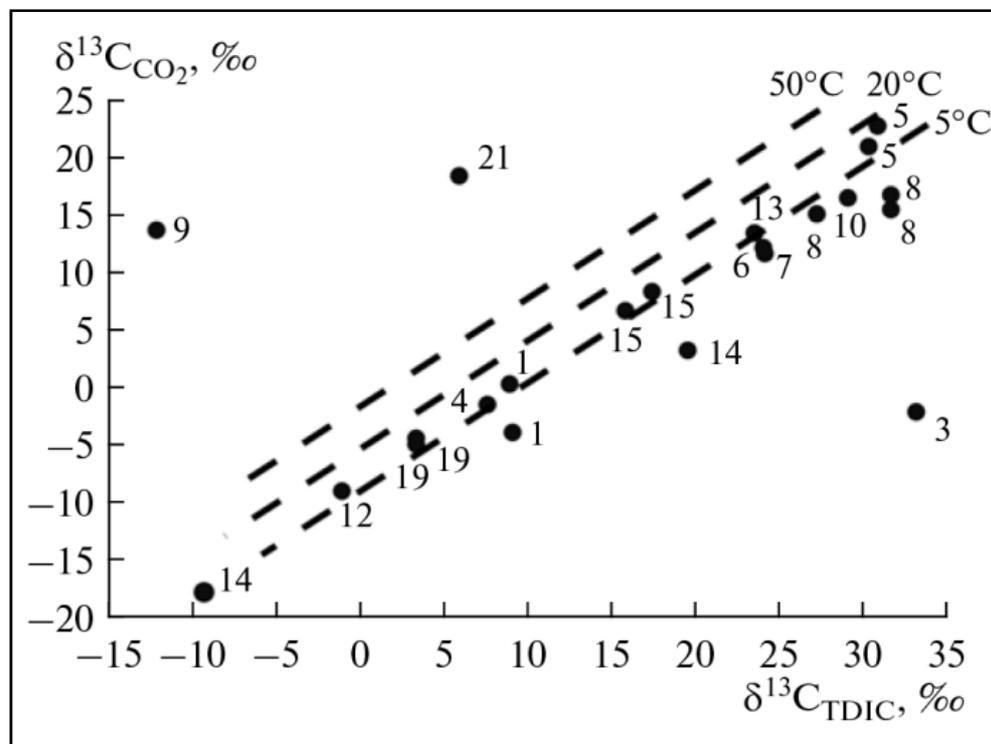


Рис. 5.2.1.1. Соотношение в ГВФ Таманского полуострова величин $\delta^{13}\text{C}$ в свободной и растворенной углекислоте. Пунктирные линии – линии изотопного равновесия для системы “ $\text{CO}_2(\text{газ})\text{--HCO}_3^-$ ” при разных температурах, по [Mook et al., 1974]. Оцифрованы фигуративные точки грязевых вулканов соответственно графе 1 Приложений.

В таманских грязевых вулканах отмечается увеличение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ по мере роста концентрации HCO_3^- -иона (рис. 5.2.1.2). Влияние поверхностного упаривания воды на величину $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ исследовано на гв Гладковском (рис. 2.2.2). Здесь на площади $\sim 50 \times 50$ м было опробовано несколько сальз, в том числе и

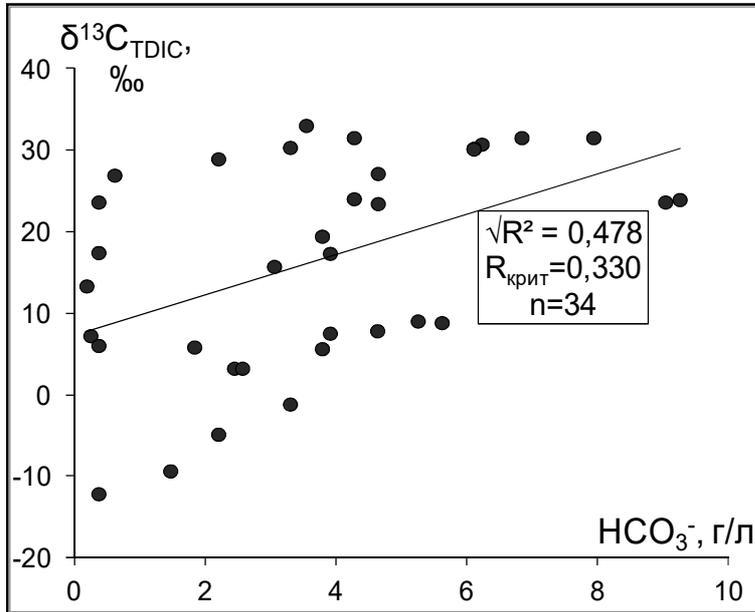


Рис. 5.2.1.2. Соотношение концентрации HCO_3^- с величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в ГВФ Тамани.

бессточных, с различной минерализацией воды (и концентрацией HCO_3^-). Известно, что при поверхностной дегазации (испарении) выделяющийся углекислый газ обедняется тяжелым изотопом ^{13}C на 8–10‰ по отношению к растворенному в воде бикарбонат-иону [Deines et al., 1974]. Но соотношение $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ с величиной минерализации вод скорее кажется следствием не-

скольких, не исключаяющих друг друга процессов: изотопного обмена с атмосферной CO_2 , в которой $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -7\text{‰}$ [Крейг, 1954; Галимов, 1968], и/или образования CO_2 в илистых осадках сальз в результате микробияльного окисления метана.

Изотопный состав С в грязевулканической пульпе. В глинистой пульпе, извергаемой вулканами, содержится от 1 до 50% вес. карбонатного материала (см. табл. 5.2.1). В этом материале величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в большинстве случаев укладывается в диапазон от $-3,6\text{‰}$ до $+3,6\text{‰}$. Более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ отличаются глины вулканов Сопка и Кучугурский ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = +7,9$ и $+8,4\text{‰}$ соответственно). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в большинстве образцов возрастают по мере увеличения содержания карбонатного материала в брекчии (рис. 5.2.1.3). Этот значимый тренд может быть линией смешения двух различных фаз, представляющих генетически различные виды карбонатного вещества. Изотопно-легкая фаза (А, $\delta^{13}\text{C} = -2 \pm 2\text{‰}$), вероятно, отвечает седиментогенным и аутигенным карбонатам,

выносимым из толщи осадков, а вторая (Б, $\delta^{13}\text{C} > 9\text{‰}$) образуется на поверхности вулкана при упаривании грязевулканических вод. Участие в карбонатной минерализации грязевулканической пульпы изотопно-тяжелых по углероду растворенных форм CO_2 подтверждается корреляцией значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (рис. 5.2.1.4).

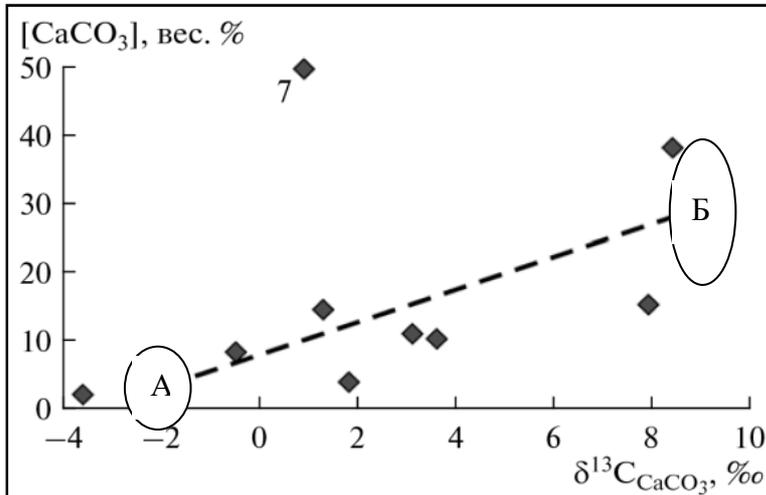


Рис. 5.2.1.3. Соотношение в КТП содержания карбонатного материала в грязевулканической брекчии и изотопного состава углерода в нем. Пунктиром показана линия тренда ($R^2 = 0,591$, $n = 8$, $R = 0,769 > R_{\text{крит}}^{0,05} = 0,707$), т. 7 соответствует гв Карabetова гора. А и Б – смотри пояснения в тексте.

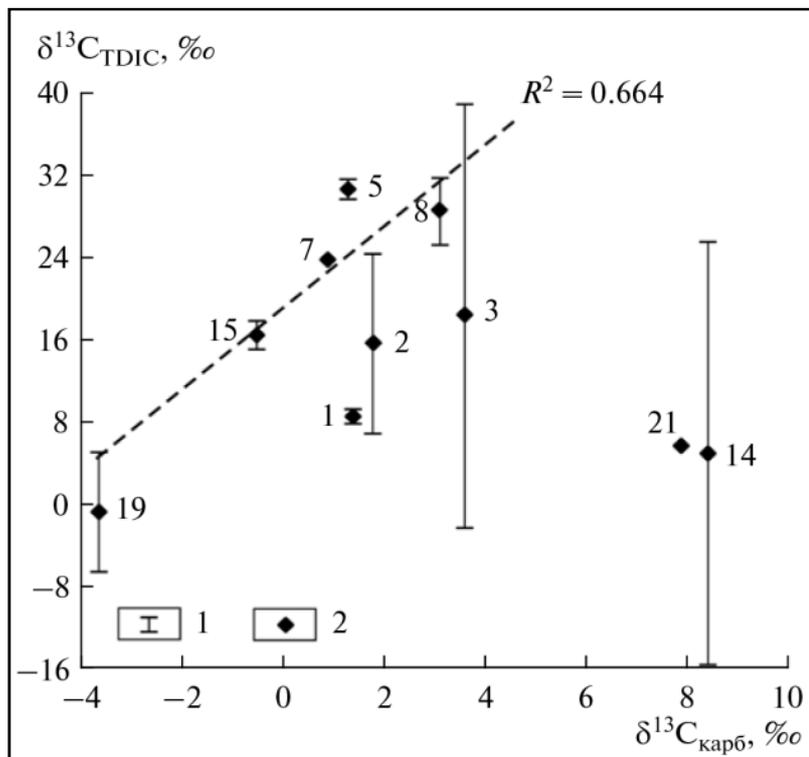


Рис. 5.2.1.4. Соотношение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в ГВФ КТП и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ в глинистой пульпе. Фигуративные точки оцифрованы в соответствии с нумерацией грязевых вулканов в графе 1 Приложений. 1 – интервал значений; 2 – среднее; пунктиром показана линия тренда $R^2 = 0,664$, $n = 8$, $R = 0,821 > R_{\text{крит}} = 0,707$ (без учета тт. 14 и 21).

Изотопный состав кислорода карбонатного материала глинистой пульпы меняется в интервале значений от +28,2 до +33,1‰ (см. Табл. 5.2.1). Они схожи с величинами $\delta^{18}\text{O}$, наблюдаемыми в карбонатах морского генезиса [Ферронский, Поляков, 1983]. Самые высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ часто характеризуют карбонаты тех же вулканов, где были обнаружены воды с наибольшими значениями $\delta^{18}\text{O}$ – Карабетова гора, Шуго, Бугазский и др. Но условия формирования карбонатов глинистой пульпы, учитывая ее поликомпонентный состав, все-таки не вполне ясны.

5.2.2. Южно–Каспийская провинция

Изотопный состав углерода газов. В грязевулканических флюидах Азербайджана разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 так же широк, как на Тамани. Данные, полученные в ходе исследований 2010, 2012 и 2013 годов, укладываются в диапазоны величин, измеренных в этом же регионе другими авторами [Валяев и др., 1985]. В 65 проанализированных нами пробах величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ варьирует от -61,6 до -40,9‰ (табл. 5.2.2), составляя в среднем -48,5‰. Ранее отмечалось, что метан из грязевых вулканов ЮКП идентичен метану углеводородных залежей, располагающихся здесь же [Гемп и др., 1970; Валяев и др., 1985]. Такой метан считается этими авторами «*главным газовым компонентом*» ГВФ. Широкий спектр вариаций $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ может быть результатом кинетических процессов, как и некоторой примеси к «главному компоненту» высокотемпературного («глубинного») метана с $\delta^{13}\text{C} > -30\text{‰}$ и/или низкотемпературного (микробиального) метана с $\delta^{13}\text{C} < -60\text{‰}$.

Углекислота в грязевых вулканах ЮКП по величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ – от -27,6 до +23,2‰ (табл. 5.2.2), при среднем значении -0,5 (n=50) сходна с таковой на Тамани. Какой-либо специфики разных грязевулканических областей Азербайджана по этому показателю не выявлено.

Как и на Тамани, при режимных исследованиях и при опробовании разных сальз одного вулкана отмечались значительные вариации изотопного состава углерода CO_2 и CH_4 [Валяев и др., 1985; Войтов, 2001; Алексеев и др., 2000]. Различия величин $\delta^{13}\text{C}$ в каждом из газов составляют около 10‰, а иногда и больше

(см. табл. 5.2.2). Причиной этих различий, как и широких вариаций отношения концентраций CH_4/CO_2 , вероятно, являются окисление CH_4 , восстановление CO_2 и другие процессы.

Изотопный состав углерода в водорастворенных формах ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$). Ранее изотопный состав углерода растворенной CO_2 был определен только для 6 вулканов Азербайджана [Фейзулаев, Мовсумова, 2010]. Нами с коллегами выполнено 60 определений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в водах 48 вулканов и одной скважине (Нефтечала) и одном нефтепроявлении (с. Джанги) (см. табл. 5.2.2). Поскольку все воды характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH, основной формой CO_2 , растворенной в воде, как и на Тамани, является ион HCO_3^- .

Как показано в работе [Лаврушин..., Киквадзе и др., 2015], в ГВФ ЮКП значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ сильно различаются – от -12,9 до +37,3‰ (см. табл. 5.2.2), но в большинстве образцов относительно высоки, отчего в среднем составляют $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}_{\text{ср}}} = +16,8$ (n = 59). Как и в КТП, значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ увеличиваются с ростом концентрации HCO_3^- -иона (рис. 5.2.2.1). Это согласуется с отмеченным выше присутствием в газах изотопно-тяжелой CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ до +23,2‰), генезис которой давно обсуждается [Валяев и др., 1985; Фейзулаев, Мовсумова, 2010]. Следовательно, обогащение углекислоты тяжелым изотопом углерода не является результатом дегазации или восстановления углекислоты до метана при подъеме флюида к поверхности: в этих случаях содержание CO_2 в ГВФ падало бы.

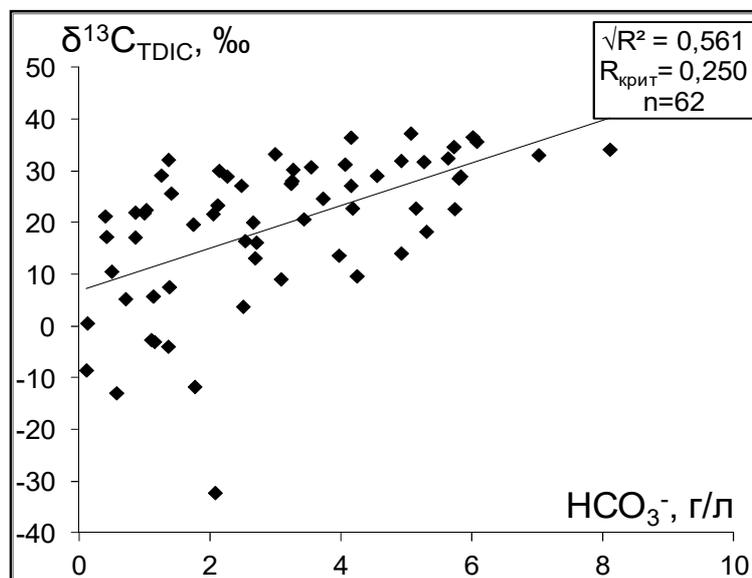


Рис. 5.2.2.1. Соотношение в ГВФ ЮКП концентрации HCO_3^- и величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$.

Таблица 5.2.2. Изотопный состав углерода флюидов грязевых вулканов ЮКП

№ на рис.2.1.3	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB				$\delta^{18}\text{O}$, ‰ PDB
				CH_4	CO_2	HCO_3	CaCO_3 (глины)	CaCO_3 (глины)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прикаспийская область								
37	29/10	Зарат (Хыдырзынды-2) гв.	2010	-50,4	2,0	21,7	11,9	32,7
47	18-12	Кайнарджа гв.	2012	-59,3	-10,3	13,9		
Апшеронская область								
3	3/10	Учтепе гв.	2010			37,3	1,8	28,0
12	10/10	Пельпеля-Гарадаг гв.	2010			28,6	-0,5	25,9
21	17/10	Шорбулаг гв.	2010	-44,1	8,8	7,6	-1,5	31,7
23	19/10	Давабойну гв.	2010	-44,4	13,8	32,2	-1,2	29,0
42	34/10	Чегалдаг гв.	2010	-56,8	-15,0	16,5	-1,2	28,9
30	25/10	Отман-Боздаг гв.	2010	-45,1	-11,7	13,2	0,5	27,0
Шемахино-Гобустанская область								
1	1/10	Пирекяшкюль гв. сев. Группа	2010	-49,3	16,8	34,2	2,3	28,0
2	2/10	Пирекяшкюль гв. южн. группа	2010	-43,2	22,3	35,7	3,6	29,1
4	4-1/10	Дашгиль гв., сопочное поле	2010	-45,7	-4,2	10,6		
5	4-2/10	Дашгиль гв., крупная сальза (озеро)	2010	-51,4	-19,3	-11,7	-0,9	26,5
6	5/10	Бахар гв.	2010	-48,8	18,2	27,2	-1,1	25,5
7	5-1/10	Бахар гв., северн. группа	2010	-48,8	-15,3	3,8		
8	6/10	Сарыбога гв., зап. группа	2010	-49,8	-5,0	25,7	-0,5	27,0
9	7/10	Готурдаг гв.	2010	-54,9	13,3	27,2	-1,0	27,2
10	8/10	Айрантекян гв.	2010	-49,1	8,3	27,6	-0,8	26,1
22	18/10	Шахигая гв.	2010	-45,0	-22,8	-12,9	-6,1	26,7
24	20/10	Галендарахтарма гв.	2010	-42,4	20,0	33,1	2,4	29,2
25	21/10	Нардаран-ахтарма Восточная гв.	2010	-47,3	17,1	18,3	4,7	30,9
26	22-1/10	Демирчи гв.(коричневая пульпа)	2010	-41,6	-1,0	13,7	1,3	27,7
27	22-2/10	Демирчи гв.(серая пульпа)	2010	-43,7	2,2	9,7	2,0	26,4
28	23/10	Малый Мерезе гв.	2010	-46,1	-5,0	9,1	2,1	28,5
31	26/10	Чеилдаг гв.	2010			34,7	7,0	29,4
32	26-1/10	Чеилдаг гв., северная группа	2010	-46,1	23,2	36,6		
33	26-2/10	Чеилдаг гв., западная группа	2010			36,5		
34	26-3/10	Чеилдаг гв., южная группа	2010	-46,0	9,4	29,1		
38	30/10	Гылыч гв.	2010	-45,4	14,5	31,8	0,7	28,5
39	31/10	Агдамская группа гв.	2010	-45,2	2,8	22,8	0,0	28,9
40	32/10	Арзани гв.	2010	-59,9	8,5	22,7	-2,8	29,2
41	33/10	Шекихан гв.	2010	-42,7	-2,2	24,7	0,8	28,4
45	10-12	Астраханка Северная гв.	2012	-46,3	-12,3	14,1		
48	1-12	Каламадын гв., западная группа	2012	-50,2	-25,2	-3,0		
49	2-12	Инчабель Северный гв.	2012	-60	-19,3	17,2		
50	9-12	Шихзаирли гв.	2012	-40,9		30,3		
50	5-13	Шихзаирли гв.	2013	-47,1	3,7	22,8		
51	12-12	Кырлых гв.	2012	-48,7	-9,7	19,7		
52	13-12	Малый Харамы гв.	2012	-55,4	-20,7	22,0		
53	15-12	Гушчу гв.	2012			21,9		
54	16-12	Матраса гв.	2012	-44,3		32,5		
55	19-12	Дашмардан гв. (верхняя сальза)	2012	-56,2	-5,5	16,2		
55	19-1-12	Дашмардан гв.(нижняя сальза)	2012			20,1		
56	20-12	Баскал гв.(северная группа сальз)	2012	-45,3	-24,5	21,3		
57	21-12	Вейс гв.	2012	-44,6	7,7	29,0		
58	1-13	Меликчобан гв.	2013	-48,9	-27,6	5,3		
59	2-13	Келахана гв.	2013	-47,3	2,8	32,0		
60	4-13	Чархан гв.	2013	-48,1	14,4	33,3		

Таблица 5.2.2. Окончание

№ на рис.2.1.3	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB				$\delta^{18}\text{O}$, ‰ PDB
				CH_4	CO_2	HCO_3	CaCO_3 (глины)	CaCO_3 (глины)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Прикуринская область								
11	9/10	Хыдырлы гв.	2010	-54,4	-21,9	-8,5	-0,4	25,6
13	11/10	Дуровдаг гв.	2010	-61,6	-13,9	-3,9	-3,9	24,6
14	12/10	Дуздаг гв., изливающая воду сальза	2010	-51,0	-3,6	-2,6	-1,2	24,8
15	12-1/10	Дуздаг гв., центр. сальза (пр-сь дождя)	2010			5,8		
16	13/10	Нефтечала Южная гв.	2010	-50,7	3,9	17,3	1,8	25,5
18	14/10	Малый Мишовдаг гв.	2010	-52,3	14,2	28,1	-3,2	24,5
19	15/10	Большой Мишовдаг гв.	2010	-51,0	13,8	30,1	-2,1	24,9
20	16/10	Яндере гв.	2010	-47,8	-6,2	22,5	-0,2	24,7
29	24/10	Калмаз гв.	2010	-48,2	8,9	29	1,3	25,9
35	27/10	Ахтарма-Пашалы гв.	2010	-49,0	19,6	30,8	0,5	27,3
43	35/10	Бяндован гв. гв.	2010	-50,5	1,9	29,2	-2,0	25,1
36	28/10	Заахтарма гв.	2010				-0,4	23,8
66	14-12	Большой Харамы гв. (центр вулкана)	2012	-50,2	-17	23,4		
Поверхностные воды и нефтепроявления								
17	13-1/10	Нефтечала, скв.	2010	-60,9	-23,4			
	8-12	с.Джанги, нефтепроявление	2012	-49,4	11	31,3		
1р	1р/10	р.Кура	2010			-8,2		
3р	3р/10	родник в р-не Демирчи	2010			-9,7		
4р	4р/10	р.Демирчи	2010			-8,5		
5р	5р/10	Канал из р.Самур	2010			-4		
6р	6р/10	Водохранилище в г.Баку	2010			-3,1		
7р	7р/10	Каспийское море в районе Ширванско	2010			-0,5		

В Прикуринской области, где развиты «хлоридные» воды с содержанием $[\text{Cl}^-] > 75$ мг-экв.%, среднее значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC ср.}} = +16,8\text{‰}$ ($n = 12$). Это меньше, чем в областях Апшеронской, где $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = +22,6\text{‰}$ ($n = 6$) и Шемахино-Гобустанской ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = +21,2\text{‰}$, $n = 39$). На рис. 5.2.2.2 видно, что низкие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ($< +5\text{‰}$) отмечены только в «хлоридных» водах. При этом максимальные величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ для вод обоих типов почти не различаются, достигая $+37,3$ в «содовых» и $+32,2\text{‰}$ в «хлоридных» водах.

При опробовании различных сальз вулканов Демирчи, Дуздаг, Дашгиль Перекяшкюль, Чеилдаг, Бахар выявлен широкий спектр локальных вариаций $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ (Таблица 5.2.2). В некоторых случаях их диапазон достигал $\sim 22\text{--}24\text{‰}$ (гв Бахар и Дашгиль), а в других не превышал $1,5\text{--}8,4\text{‰}$ (Чеилдаг, Демирчи, Пирекяшкюль, Дуздаг). Хотя число таких наблюдений относительно невелико, все же создается впечатление, что бóльшая дисперсия значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в пределах одно-

го вулкана или группы близко расположенных сопок типичнее для области развития «хлоридных» вод.

Нельзя, однако, исключить, что на изотопный состав углерода HCO_3^- влияет приповерхностное окисление метана. Подмешивание возникающей при этом изотопно-легкой CO_2 в высокоминерализованных «хлоридных» водах сильнее, чем в «содовых», повлияет на значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$, т.к.

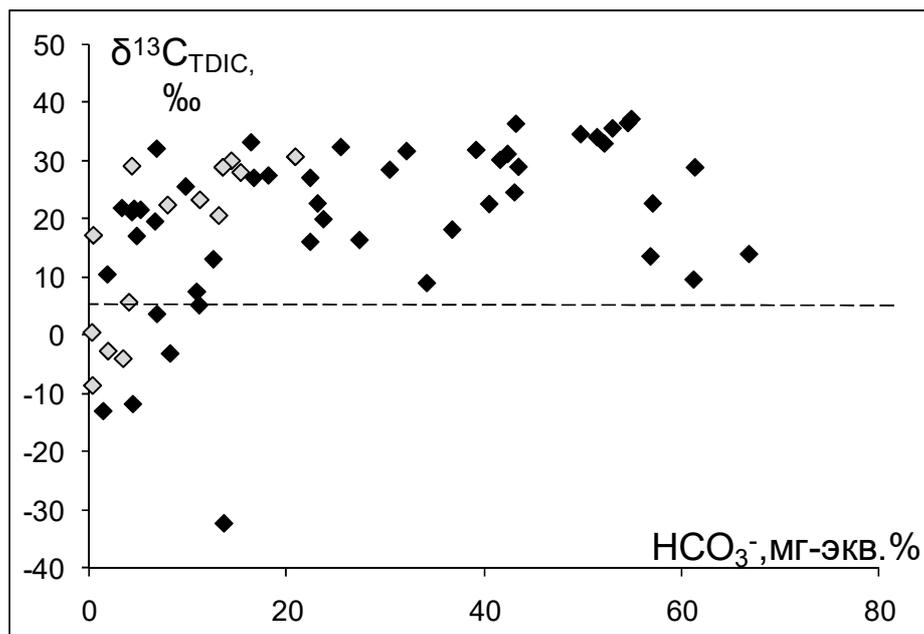


Рис. 5.2.2.2. Соотношение в ГВФ ЮКП концентрации HCO_3^- и величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Серые ромбики – фигуративные точки грязевых вулканов Прикуринской области.

концентрации гидрокарбонат-иона в Cl/Na водах минимальны. Этим, очевидно, объясняется и часто наблюдаемая в таких водах пестрота значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ в пробах, отобранных из разных сальз одного вулкана.

Данные, представленные на рис. 5.1.2.1, не исключают участия в формировании ГВФ ЮКП некоторой доли седиментогенных (палеоморских) вод с низким $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Последние по изотопному составу кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ предположительно являются аналогами вод современного Каспийского моря.

5.2.3. Средне-Куринская провинция (Кахетинский район)

Изотопный состав углерода в газах грязевых вулканов Кахетии характеризуется по данным, приведенным в работе [Лаврушин и др., 2009]. Этот состав довольно разнообразен.

Изотопный состав метана в газах 6 вулканов широко варьирует: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ меняется от -57,7 до -23,4 ‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{сред}} = -44,0$ ‰). Эти значения сопоставимы с

полученными в соседних углеводородных залежах Восточной Грузии, где величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ колеблется от -40 до -29 ‰. [Буачидзе, Мхеидзе, 1989]. Максимальные и средние значения $\delta^{13}\text{C}$ в метане кахетинских вулканов несколько тяжелее, чем в вулканах Тамани и ЮКП.

Таблица 5.2.3. Изотопно-химический состав грязевулканических газов СКП

№ на рис.2.1.6	№ обр.	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	Год отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB		Ист-к свед. ^{*)}
				CH_4	CO_2	
1	9709	гв. Ахтала	1997	-46,2		1
1		гв. Ахтала поле 1	1977	-43	-9,8	2
1		гв. Ахтала поле 3	1977	-46,0	-15,8	2,3,4
1		гв. Ахтала поле 4	1977	-46,4	-8,1	2
2	9702	гв. Пховели	1997	-25,7		1
2		гв. Пховели	1977	-56,7	-15,7	2
4	9703	гв. Кила-Купра	1997	-31,1	-11,4	1
4	9704	гв. Кила-Купра	1997	-57,7		1
4	9704	гв. Кила-Купра	1997	-56,5		1
4	9705	гв. Кила-Купра	1997	-45,5	6,2	1
4		гв. Вост. Кила-Купра	1977	-48,9	-3,0	2,3,4
6	9707	гв. Байда	1997	-35,5	-19,2	1
6	9708	гв. Байда	1997	-23,4	-12,4	1
6		гв. Байда (Аладжиги)		-46,1	11,7	4
6		гв. Байда		-42,3	11,3	4
7		гв. Тюльки-Тапа, сев.грифон 11		-53,1	5,9	3,4
		гв. Лакбе	1977	-44,4	12,9	2
3	9701	ист. Мжаве (Пховели)	1997	-47,5	-32,3	1

^{*)}1 - Лаврушин и др., 2009; 2 - Валяев и др., 1985; 3 - Якубов и др., 1980; 4 - Буачидзе, Мхеидзе, 1989

В углекислоте значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ варьируют от -19,2 до +12,9 ‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{сред}} - 3,6\%$). По величине $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ газы кахетинских вулканов заметно «легче», чем углекислота из вулканов Тамани и Азербайджана. В кахетинских ГВФ как и в других изученных нами районах, отмечаются вариации величин $\delta^{13}\text{C}$ в углеродсодержащих газах как в пробах, взятых одновременно из различных сальз, так и в пробах, отобранных в разные годы (см. табл. 5.2.3). Причины этих вариаций не совсем ясны. Это может быть результатом разделения изотопов углерода в системе «газ-раствор» и « $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ». Аналогичные вариации $\delta^{13}\text{C}$ были отмечены и на таманских вулканах [Войтов, 2001]. Поэтому кажется проблематичным использование величин $\delta^{13}\text{C}$ в грязевулканических газах для оценок температур их генерации, как это предлагалось применительно к месторождениям углеводородов (см. [Прасолов, Лобков, 1977; Прасолов, 1990]).

5.2.4 Общие черты изотопного состава углерода флюидов

Во всех трех изученных районах разброс частных значений $\delta^{13}\text{C}$ в метане и углекислоте весьма широк (Табл. 5.2.4). Графически он отражен в гистограммах на рис. 5.2.4.1). Но средние величины $\delta^{13}\text{C}$ метана на Тамани, в Азербайджане и Кахетии практически одинаковы: -49,8‰, -48,5‰ и -44,0‰ соответственно (см табл. 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3). Таким образом, наши исследования подтвердили, что в грязевулканических флюидах всех трех районов метан по изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ от ~ -70 до -30 ‰ относительно PDB) отвечает метану распространенных в том же регионе углеводородных месторождений [Валяев и др., 1985]. При этом он заметно легче метана углекислых минеральных вод Приэльбрусья и Северной Осетии, где в 9 пробах значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, согласно [Лаврушин, 2012, табл. 5.5], в среднем составляет -34,2 ‰.

Таблица 5.2.4. Изотопный состав углерода в продуктах грязевого вулканизма Кавказа

ГВ провинции Кавказа	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB								$\delta^{18}\text{O}$, ‰ PDB	
	CH_4		CO_2		HCO_3		$\text{CaCO}_3(\text{глины})$		$\text{CaCO}_3(\text{глины})$	
КТП	-72,5	-33,8	-21,8	+22,8	-12,1	+33,1	-3,6	+8,4	+28,2	+33,1
	$-49,8 \pm 3,0$ (32)		$+4,3 \pm 4,0$ (31)		$+16,2 \pm 3,9$ (40)		$+2,4 \pm 2,2$ (10)		$+30,3 \pm 1,0$ (10)	
ЮКП	-61,6	-40,9	-27,6	+23,2	-12,9	+37,3	-6,1	+11,9	+23,8	+32,7
	$-48,5 \pm 1,3$ (52)		$-0,5 \pm 4,0$ (50)		+16,8 (59)		$+0,4 \pm 0,1$ (36)		$+27,3 \pm 0,7$ (36)	
СКП	-23,4	-57,7	-19,2	+12,9						
	$-44,0 \pm 4,8$ (17)		$-3,6 \pm 4,2$ (13)							

Углекислота же в газах ГВФ по изотопному составу углерода варьирует еще шире (табл. 5.2.4). Это обусловлено присутствием в некоторых ГВФ углекислоты, обогащенной тяжелым изотопом ^{13}C до $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +23,2$ ‰, а ее водорастворенные формы (TDIC) еще изотопно-тяжелее. Такой углекислоты в углекислых источниках Северного Кавказа не встречено: в них, по данным [Лаврушин, 2012, табл. 5.4], диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ намного уже (от -18,1 до +0,5 ‰), а среднее значение из 125 определений составляет -6,01‰.

Генезис «тяжелой» CO_2 в грязевулканических флюидах дискуссионен. Практически во всех фундаментальных работах [Галимов, 1968; Хефс, 1983; и др.] среди возможных источников углекислоты только CO_2 , связанная с морскими

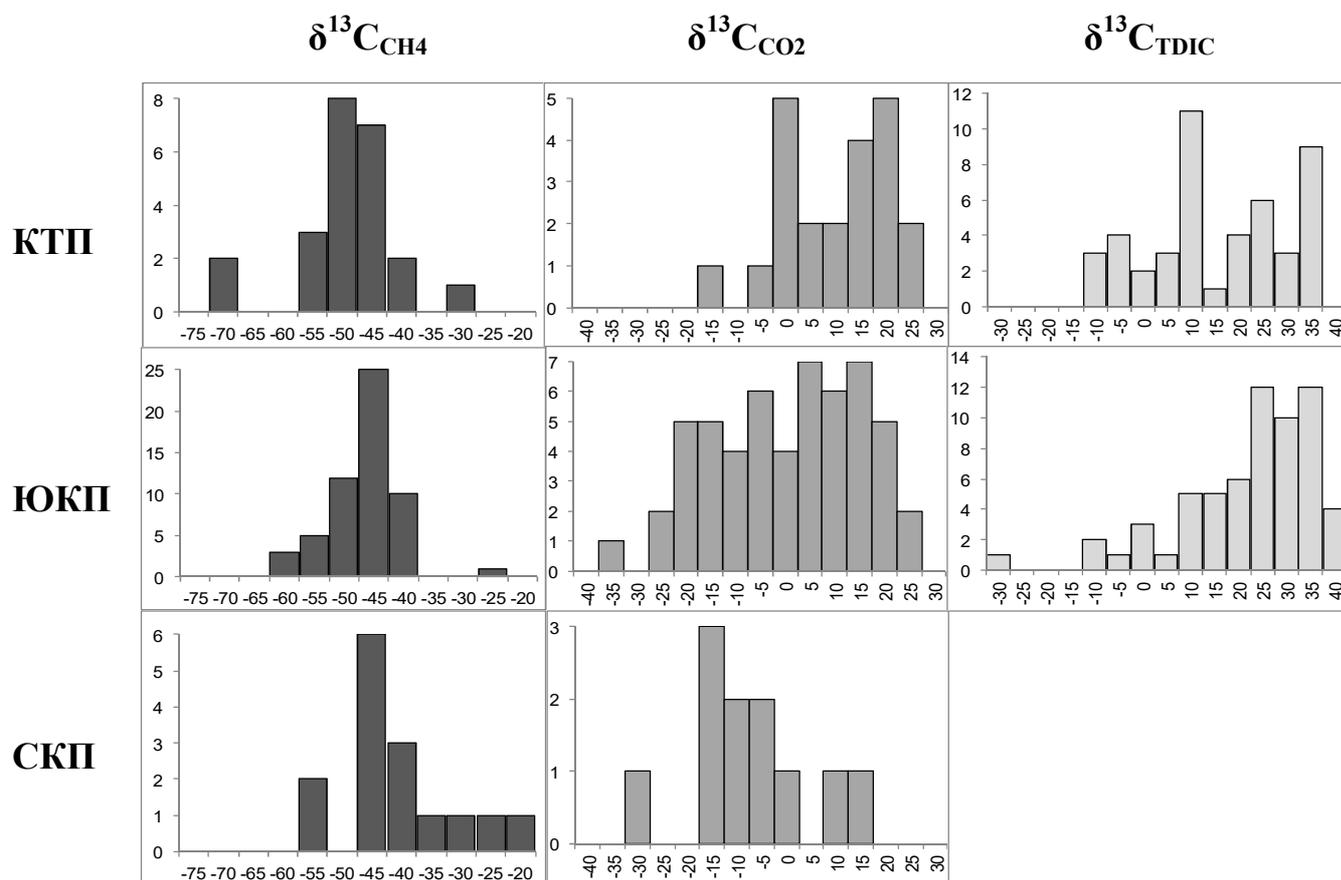


Рис.5.2.4.1. Гистограммы распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ в С-содержащих компонентах ГВФ разных грязевулканических провинций.

карбонатами, характеризуется положительными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, не превышающими, однако, +5‰ PDB. Однако такие значения существенно ниже встречаемых в кавказских ГВФ. Тем не менее, некоторые исследователи обогащение тяжелым углеродом грязевулканической CO_2 приписывали поступлению углекислоты из мантии в процессе «глубинной дегазации» [Кропоткин, Валяев, 1981]. Но при высокотемпературном (абиогенном) восстановлении части «глубинной» CO_2 ее доля в газах, по мере ее изотопного утяжеления, должна падать, тогда как формальная корреляция ее концентраций в кавказских ГВФ с величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в КТП статистически недостоверна, а в ЮКП вообще положительна (рис. 5.2.4.2). Такая же симбатная связь формально проявляется в совокупностях значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ и содержания гидрокарбонат-иона в обеих провинциях. Изучение нефтегазовых залежей в ЮКП [Фейзулаев и др., 2010; Milkov, 2011; и др.] показало что изотопно-тяжелая CO_2 образуется в результате биodeградации углеводородов, ко-

торая происходит в верхах разреза. В таком случае исследуемые выборки значений $\delta^{13}\text{C}$ как в свободной углекислоте, так и в водорастворенном неорганическом углероде должны быть неоднородными, что не дает возможности выявить реальные значимые тренды.

Проблемой, однако, остается причина широких вариаций изотопного состава углерода в CO_2 соседних вулканов, связанных, как кажется, с общим источником, но все-таки приповерхностное происхождение «сверхтяжелой» углекислоты, которая при растворении продуцирует еще более изотопно-тяжелый гидрокарбонат, кажется более вероятным.

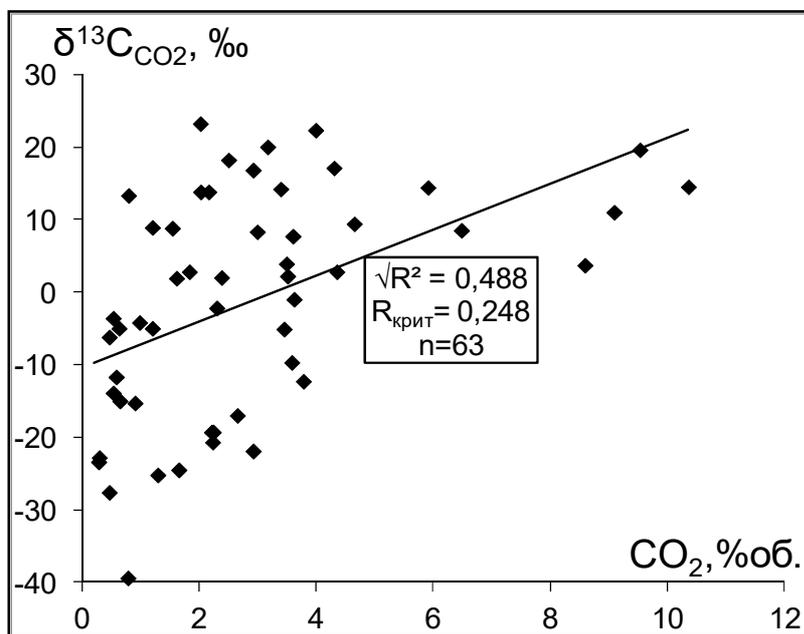


Рис.5.2.4.2. Связь концентрации CO_2 с $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в ГВФ ЮКП.

лекислрой по составу) происходит в близповерхностных условиях.

Но каково происхождение самих углерод-содержащих газов? Но участвуют ли все-таки в происхождении грязевулканических флюидов дериваты мантии? Единственным однозначным генетическим критерием компонентов подземных флюидов, как известно, является изотопный состав содержащегося в них гелия [Мамырин, Толстихин, 1981; Lupton, 1983; и др.].

Изменчивость макрокомпонентного состава грязевулканических газов, вероятно, связана с многоактными процессами растворения/выделения углекислоты и изотопным обменом в системе $\text{CO}_2\text{-HCO}_3$. Преимущественно метановый состав газовой фазы, образующейся на глубине, отличает грязевые вулканы от источников, в которых отделение этой фазы (чаще всего уг-

5.3. Изотопный состав гелия в газах ГВФ

Как известно [Мамырин, Толстихин, 1981; и др.], отношение концентраций легкого и тяжелого изотопов ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R$ – крайне чувствительный генетический критерий, т.к. в геологических объектах оно исключительно широко варьирует (рис. 5.3.1). Эти вариации связаны с присутствием в земном гелии компонентов разного происхождения. Один из них – радиогенный, который образуется в результате распада урана и тория и вызванной этим реакции ${}^6\text{Li} + n = {}^4\text{He} + {}^3\text{H}$ при последующем превращении трития в ${}^3\text{He}$: ${}^3\text{H} - (\beta) - {}^3\text{He}$. Значение отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ можно вычислить, зная содержание в образце материнских элементов U, Th и Li. Если такое равновесное значение совпадает с измеренным, то, каким бы оно ни

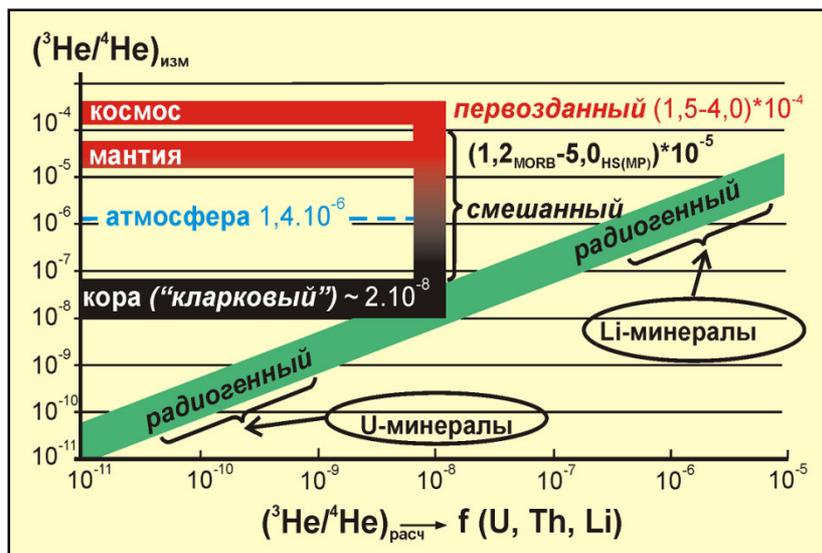


Рис. 5.3.1. Типы и резервуары He в природе по [Мамырин, Толстихин, 1981; Lupton, 1983; цит. по Поляк, ...Киквадзе..., 2012], пояснения в тексте.

было, это значит, что в данном образце присутствует только радиогенный гелий. При средних (кларковых) для земной коры содержаниях U, Th и Li $R_{\text{КОР}} \approx (2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$; такой гелий называют коровым или каноническим радиогенным.

Измеренное в образце значение отношения R , превышающее равновесное, указывает на присутствие в нем другого гелия. Это так называемый первозданный (primordial) гелий с $R_{\text{PRIM}} = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 1 \cdot 10^{-4}$, который возник при рождении Вселенной и присутствует в космических объектах. Он был захвачен при аккреции Земли и до сих пор не полностью ею потерян, несмотря на постоянную диссипацию гелия в околоземное пространство. В газах действующих вулканов, океанических базальтах, ультраосновных ксенолитах и других объектах, генетически связываемых с дегазацией мантии, значения $R_{\text{МАН}} \sim 10^{-5}$.

результате распада урана и тория и вызванной этим реакции ${}^6\text{Li} + n = {}^4\text{He} + {}^3\text{H}$ при последующем превращении трития в ${}^3\text{He}$: ${}^3\text{H} - (\beta) - {}^3\text{He}$. Значение отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ можно вычислить, зная содержание в образце материнских элементов U, Th и Li. Если такое равновесное значение совпадает с измеренным, то, каким бы оно ни

Э.К. Герлинг [1957] показал, что из пород и минералов гелий постоянно «убегает» в омывающие флюиды, где его изотопный состав осредняется естественным образом и становится квазистационарной региональной меткой. При смешении восходящих потоков глубинных газов с метеогенными инфильтрационными водами, насыщенными воздухом с $R_{\text{АТМ}}=1,4 \cdot 10^{-6}$, или в случае небрежного отбора исследуемые пробы могут быть в той или иной степени контаминированы атмосферным гелием. Поэтому в измеренные значения $R_{\text{ИЗМ}}$ вводится соответствующая поправка, особенно важная при $R_{\text{ИЗМ}} < R_{\text{АТМ}}$ (см. Главу 2).

Состав гелия в газах Кавказского региона изучается сотрудниками лаборатории тепломассопереноса Геологического института РАН с конца 1980-х годов. Результаты этих работ изложены в серии публикаций, а некоторые из них используются в данной работе вместе с изотопно-гелиевыми данными, полученными другими исследователями [Матвеева и др., 1978; Якубов и др., 1980; и др.]. Всего в регионе проведено 422 измерения отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R$ в 262 пунктах. Значения $R_{\text{ИЗМ}}$ варьируют от $0,91 \cdot 10^{-8}$ (в эманациях грязевого вулкана Чушка на Таманском полуострове) до $(0,87-0,88) \cdot 10^{-5}$ на участках, охваченных плиоцен-четвертичным вулканизмом (в газах источников Джилы-су в центральном сегменте Большого Кавказа и Анкаван на Малом Кавказе, соответственно [Polyak et al., 2000, и др.]). Пункты отбора проб для определения изотопного состава гелия в газах региона [Поляк, ..., Киквадзе и др., 2011] показаны на фоне его тектонической карты (см. рис. 3.1).

Изменчивость R . В свете временных флюктуаций химических и изотопных особенностей грязевулканических газов, рассмотренных в разделах 4.2 и 5.2, нельзя исключать аналогичной изменчивости значений ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R$ в подземных флюидах в разных пунктах опробования. Такая изменчивость могла бы замаскировать или исказить латеральные вариации R , имеющие геологический смысл. Однако повторные измерения R одних и тех же объектах оказались одинаковыми. Диапазон значений R в газах неоднократно опробованных таманских вулканов Семигорского и Карабетовой горы очень узок ($R/R_{\text{А}} \sim 0,03 \div 0,04$). Постоянство значений R , но на более высоком уровне отмечено в кахетинских вулканах Ахта-

ла, Байда и Кила-Купра. Последний при опробовании в 1997 г. показал самое высокое значение $R = (2,0 \div 2,2) \cdot 10^{-6}$ ($R/R_A = 1,57 \div 1,59$), подтвердив самую раннюю оценку, сделанную без поправки на атмосферную контаминацию [Матвеева и др., 1978; и др.]. Такая устойчивость значений R в одних и тех же пунктах показывает, что латеральные вариации R связаны не с флюктуациями изотопного состава гелия во времени, а отражают его региональные (тектоногенные) различия. С этой целью рассмотрим латеральные вариации изотопного состава гелия в газах Кавказского региона.

Результаты сопоставления изотопного состава гелия в газах разных тектонических блоков Кавказского региона суммированы в Таблице 5.3.1. Из приведенных в ней оценок видно, что минимальными средними (фоновыми) значениями R , близкими к коровому радиогенному, характеризуются газы депрессий – передовых предкавказских прогибов и Нижне-Куринской впадины, а повышенными (примесью мантийного компонента) газы альпийских орогенов – Большого Кавказа, особенно его центральный сегмент с проявлениями плиоцен-четвертичного вулканизма, и Малого.

Таблица 5.3.1. Статистики распределения значений отношения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}=R$ в газах Кавказского региона (из работы [Поляк,.... Киквадзе и др., 2012]).

Тектоническая структура	Число измерений R , n	Дисперсия R , s	$R_{\text{ср}} \pm 1,96 \cdot s / \sqrt{n}$
Скифская плита	25	9,1	$10,9 \pm 3,6$
Предкавказские краевые прогибы	60	4,8	$6,1 \pm 1,2$
Кавминводская седловина	32	16	$72,5 \pm 5,6$
Ороген Большого Кавказа			
фланги	97	56	$53,9 \pm 11,1$
осевая зона	122	186	285 ± 33
Ороген Малого Кавказа	41	209	306 ± 64

Региональные отличия значений R в разных структурных элементах исследуемого региона наглядно проявлены на профиле вдоль простирания орогена Большого Кавказа (рис. 5.3.2). На этом профиле в центральном сегменте орогена ясно видны два относительно разобщенных максимума значений отношения

$^3\text{He}/^4\text{He}$ – Эльбрусский и Казбекский, в которых величина отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ достигает $6,9 \cdot 10^{-6}$ и $8,0 \cdot 10^{-6}$.

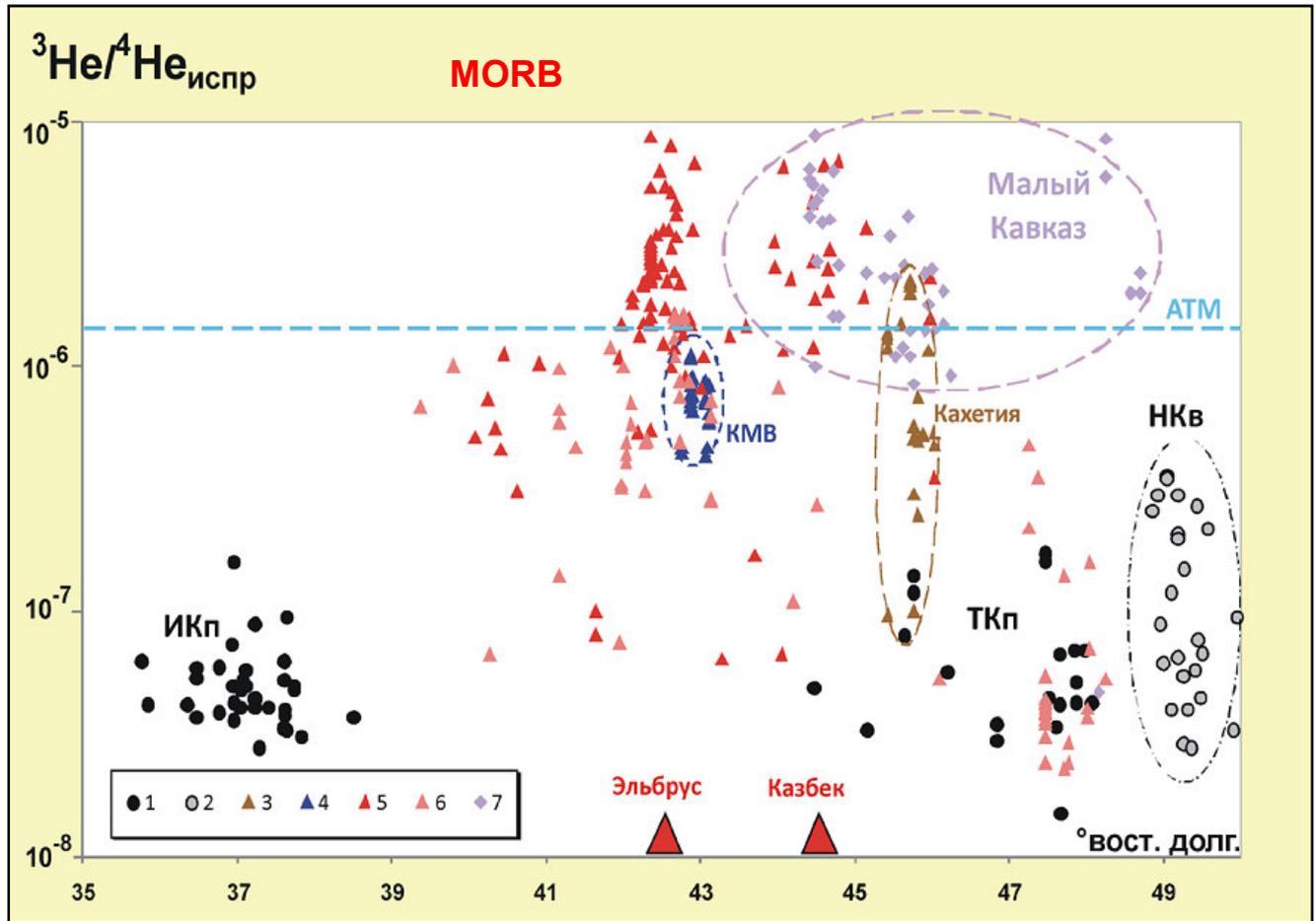


Рис. 5.3.2. Распределение величин отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах вдоль простирания Большого Кавказа [Поляк, ...Киквадзе..., 2012]. Фигуративные точки газов: 1 – предкавказские прогибы (ИКп – Индо-Кубанский, ТКп – Терско-Каспийский); 2 – Нижне-Курильская впадина (НКв); 3 – СПК (Кахетия); 4 – Минераловодская седловина (район КМВ); 5 – мегантиклинорий Большого Кавказа (5 – осевая зона, 6 – фланги); 7 – мегантиклинорий Малого Кавказа.

В *Керченско-Таманской* провинции значения R в 23 пробах ГВФ из 27 лежат в диапазоне $(2,8 \div 7,4) \cdot 10^{-8}$, а среднее равно $3,9 \cdot 10^{-8}$ (Табл. 5.3.2). Это значение практически идентично приписываемому для канонического радиогенного гелия, образующегося в земной коре. Четыре пробы дали более высокие значения R : $(9 \div 14) \cdot 10^{-8}$. Одно из них характеризует попутный газ Самурской нефте-разведочной площади без поправки на возможную контаминацию пробы воздухом. Но в трех других случаях повышенные значения R при «хорошем» 4/20, ве-

роятнее всего, связаны с локальным обогащением пород резервуара литием, как это было выявлено в Предальпийском прогибе [Loosli et al., 1995; Tolstikhin I.N. et al., 1996].

В *Южно-Каспийской провинции* отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ варьирует гораздо более широко: в диапазоне $(2,8 \div 67,4) \cdot 10^{-8}$, в среднем составляя $15,5 \cdot 10^{-8}$ ($n = 38$). Максимальная величина R отмечена в газах вулкана Дуздаг. В прошлом в Азербайджанских газах значения $R_{\text{изм}}$, в отличие от остальных, не исправлялись на влияние контаминации воздухом, которая завышает оценку R . Но проведенные нами в 2010 году повторные измерения $^3\text{He}/^4\text{He}$ с поправкой на контаминацию воздухом показали в трех пунктах (гв Дуздаг, Нефтечала-Южная и Ахтарма-Пашалы) значения, превышающие радиогенный коровый уровень.

В газах *Кахетии* значения R еще выше. Они варьируют в крест простирания Средне-Куринской депрессии, меняясь с юга на север от $1,0 \cdot 10^{-7} = 0,07\text{Ra}$ в газах гв Байда и $2,5 \cdot 10^{-7} = 0,18$ в пробе из вулкана Пховели до «сверх-атмосферного» значения $\sim 2,2 \cdot 10^{-6} = 1,59\text{Ra}$ в сальзах вулкана Кила-Купра. Принимая во внимание большую величину отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в этих газах, вклад мантийного гелия во всех этих образцах вполне очевиден и достигает в газах Кила Купры 18% общего количества гелия. Следовательно, мантийные дериваты могут проникать в верхние части мощного осадочного чехла, заполняющего Средне-Куринскую депрессию до глубины 14 км [Иоселиани, Диасамидзе, 1983]. Привнос гелия с $R > \text{Ra}$ может быть связан с базитовой интрузией, предполагаемой в СКП по геофизическим данным (см. Главу 3)

Вклад мантийного гелия в газовой фазе подземных флюидов Кавказского региона наглядно проявляется при сравнении измеренных в пробах величин отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (рис. 5.3.3). Нижняя пара кривых на обоих графиках представляет теоретические кривые смешения атмосферного гелия с радиогенным коровым ($R = (2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$), а верхняя – с мантийным. Одна из верхних линий характеризует участие в этом смешении газов из резервуара MORB (базальтов срединно-океанических хребтов), а самая верхняя – из еще более глубоких недр, т.е. нижней мантии (mantle plumes (см. [Morgan, 1971])).

На рисунке 5.3.3, как и на рис. 5.3.2, фигуративные точки характеризуют разные структурные элементы Кавказского региона. Изотопно-гелиевый максимум проявляется в осевой зоне Большого Кавказа, в то время как исправленные на контаминацию воздухом значения $R_{испр}$ снижаются в направлении к флангам орогена. Сходны с газами орогена и газы, разгружающиеся севернее его (на Минераловодской седловине) и южнее, в кахетинском участке Средне-Куринской впадины. Фигуративные же точки передовых прогибов и межгорных депрессий Большого Кавказа располагаются почти в области смешения «кора–атмосфера».

Источники гелия в грязевулканических газах ясно видны при сопоставлении измеренных значений R и ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$. На рис. 5.3.3 фигуративные точки таманских и большинства азербайджанских грязевых вулканов тяготеют к линиям сме-

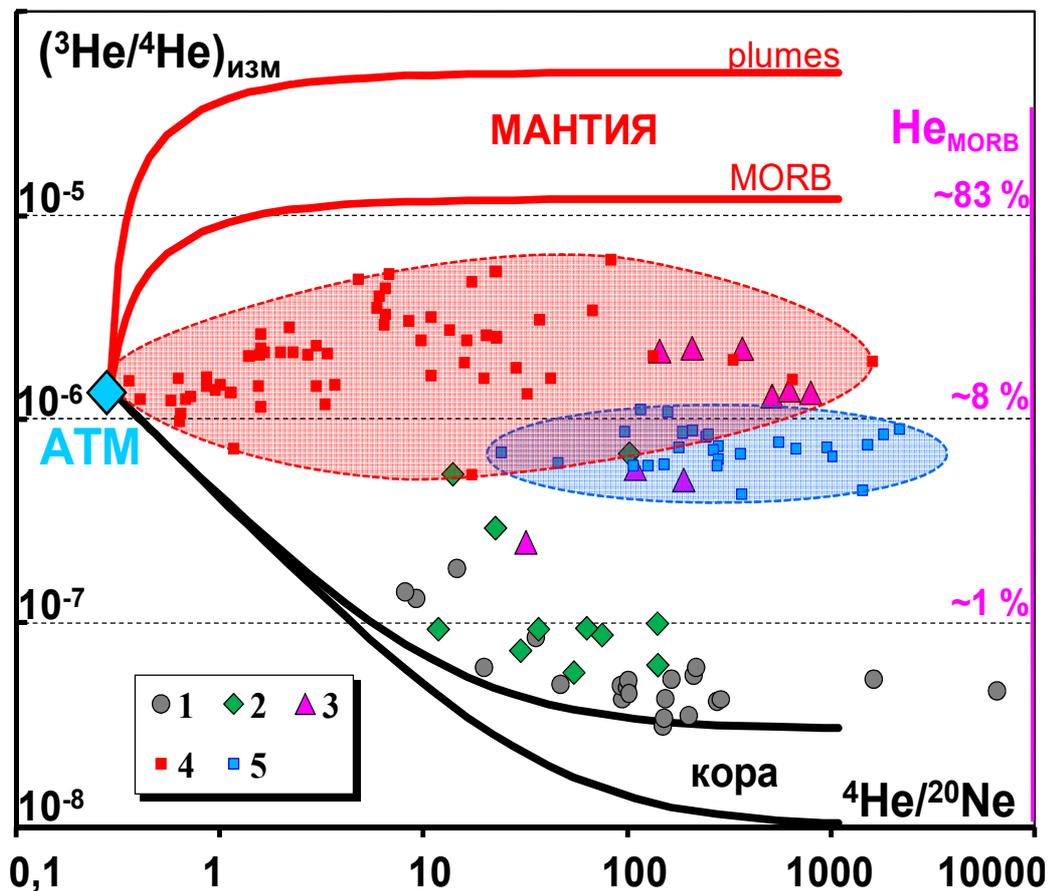


Рис. 5.3.3. Соотношение измеренных отношений ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ и ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ в газах Кавказского региона. Легенда: 1-3 – метановые ГВФ КТП (1), ЮКП (2), СКП (3); 4-5 – углекислые газы Большого Кавказа (4) и района КМВ (5). Кривые на рисунках – линии смешения гелия из разных резервуаров по [Мамырин, Толстихин, 1981; и др.]: ATM – атмосфера (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1,4 \cdot 10^{-6}$, ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne} \approx 0,3$), кора – (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = (1-3) \cdot 10^{-8}$, MORB (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$), плюмы из нижней мантии – (plumes, ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 5 \cdot 10^{-5}$).

шения «атмосфера-кора», указывая на практически коровый состав гелия. Но некоторые фигуративные точки азербайджанских газов (из вулканов Ахтарма-Пашалы, Южная Нефтечала и Дуздаг) оказываются выше этих линий. Это результат смешения корового и мантийного компонентов He. Еще выше, указывая на еще большую примесь мантийного гелия, лежат точки кахетинских газов, поддерживая отмеченную в Главе 3 специфику глубинной структуры и геодинамического режима Средне-Куринской впадины.

В разделе 5.1 отмечено, что в газах минеральных источников Большого Кавказа, в отличие от ГВФ, преобладает углекислота, и некогда почти общее мнение о ее чисто магматогенном генезисе разделяется некоторыми до сих пор. Но крупнейший отечественный гидрогеолог А.М. Овчинников, изучая Кавказ, писал: *«...Углекислые воды нельзя рассматривать только как результат современных процессов, так как CO₂ образуется и... при термометаморфизме горных пород... Связь углекислых терм с магматическими процессами... значительно сложнее, чем ее обычно представляют... Далека от истины идея «ювенильных» вод, которая была высказана Э.Зюссом в 1902 г. и которая еще до наших дней господствует в представлениях многих ...»* [Овчинников, 1970, стр. 118-119].

Таким образом, газы Кавказского региона сугубо различны по доминирующему компоненту газовой фазы составляющему в ней более 50 % об. На рис. 5.3.3 фигуративные точки, отвечающие метановым и углекислым газам, явно обособляются в нижней части графика. В углекислых газах и экстремальные, и средние значения R существенно выше, чем в метановых, однозначно указывая, как уже говорилось, на примесь мантийного гелия. Но это отнюдь не доказывает мантийное происхождение самого газа-носителя – CO₂.

Это совершенно ясно из сопоставления изотопного состава гелия с его концентрацией в исследуемых газах (рис. 5.3.4). Разброс фигуративных точек по вертикали на этом рисунке отвечает представлению о смешении двух конечных членов: корового гелия с низким R и мантийного газа с высоким R и очень низкой концентрацией гелия. В резервуаре MORB она оценивается в 97 ± 30 ppm при $R = 1,15 \cdot 10^{-5}$ и $CO_2/{}^3He = (0,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$ [Marty and Tolstikhin, 1998]. Но горизонталь-

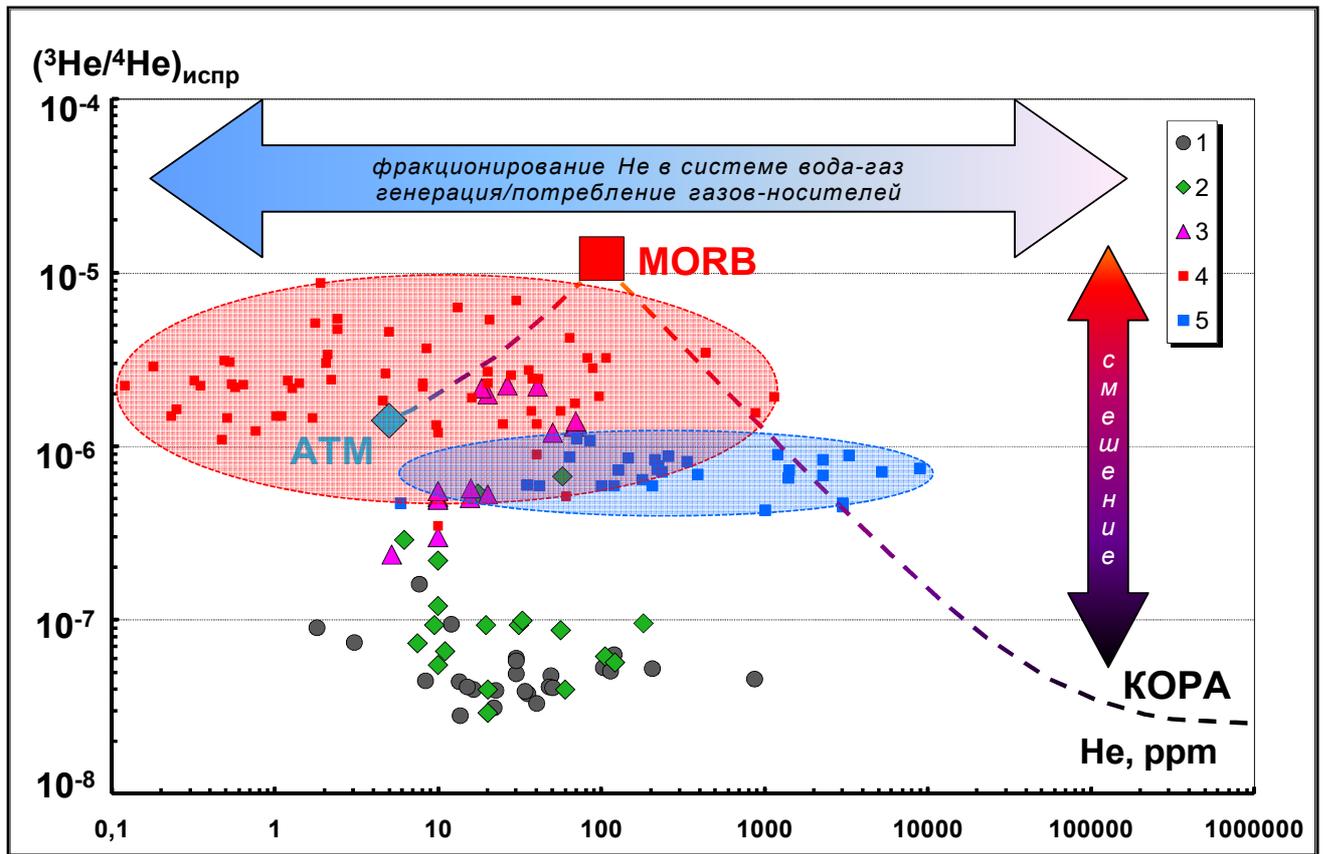


Рис. 5.3.4. Соотношение изотопного состава и концентрации гелия в газах Кавказского региона. Условные обозначения: 1 – предкавказские прогибы; 2 – Кахетия; 3 – Минераловодская седловина (район КМВ); мегантиклинорий Большого Кавказа – 4 (осевая зона), 5 – (фланги); красный квадрат – резервуар MORB (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$); голубой ромб – АТМ (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1,4 \cdot 10^{-6}$; $[\text{He}] = 5,24$ ppm). Кривые – линии смешения He из разных резервуаров (в коре ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = (1-3) \cdot 10^{-8}$).

ная дисперсия точек на этой диаграмме явно обусловлена другими причинами [Polyak, Tolstikhin et al., 2000]. Одна из них – фракционирование гелия и других газов в системе газ–вода из-за их разной растворимости. Смещение фигуративных точек вправо от теоретической кривой смешения «MORB – кора» отражает обогащение газовой фазы подземных флюидов плохо растворимым гелием. Смещение же точек влево может быть связано с тем, что исследуемые флюиды ранее уже частично дегазировались с преимущественной потерей гелия. В обоих случаях изотопный состав гелия останется неизменным. Такое фракционирование кажется наиболее вероятной причиной больших колебаний $[\text{He}]$ в газах Кавказских Минеральных Вод при однообразных величинах R.

Другая возможная причина горизонтальной дисперсии фигуративных точек на рис. 5.3.4 – изменение концентраций макрокомпонентов газовой фазы, генерирующихся или расходующихся в коре (например, в результате трансформации рассеянного ОВ или разложения/осаждения карбонатов). При этом изотопный состав гелия не изменяется, но в случае расхода (потери) макрокомпонентов соответствующие фигуративные точки окажутся правее «тренда смешения», а при добавке таких компонентов во флюиды – левее. Последнее ясно проявляется в положении на рис. 5.3.4 фигуративных точек как метановых, так и углекислых газов: и те, и другие почти все лежат левее теоретического тренда смешения мантийного и корового конечных членов. При этом фигуративные точки метановых газов нефтегазоносных структурных элементов лежат внутри или вблизи области канонических радиогенных значений $^3\text{He}/^4\text{He}$, наглядно отражая коровый («чехольный») генезис CH_4 . В углекислых же газах концентрация CO_2 , как оказалось, более или менее избыточна по сравнению с ее концентрацией, отвечающей «тренду смешения». Доля мантийного компонента в общем количестве CO_2 , судя по положению фигуративных точек относительно этого «тренда смешения», гораздо меньше 100% – как правило, не более 10%, а чаще менее 1%. Это подтверждает правоту взглядов А.М. Овчинникова, процитированных выше – такая CO_2 , вероятно, генерируется в результате термометаморфизма карбонатных толщ, залегающих ниже. Что же касается метановых газов кавказских грязевых вулканов, то только в газах кахетинских и всего трех из опробованных азербайджанских вулканов содержится примесь мантийного гелия. В остальных же присутствует только радиогенный гелий, образующийся, как и метан, в коре, но в результате другого процесса – преобразования захороненного в породах органического вещества.

ГЛАВА 6. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГВФ

6.1. Поверхностные и «базовые» температуры

Температурные условия и глубины формирования грязевулканических флюидов Кавказского региона и Куринской депрессии обсуждаются в ряде публикаций [Лагунова, 1975; Фейзулаев и др., 1999; Гулиев и др., 2001; 2004; Алиев и др., 2009]. Предполагается, что подъем флюидов из более или менее глубинных грязевулканических резервуаров должен формировать в очаге разгрузки ту или иную температурную аномалию.

В процессе нашего опробования были измерены температуры ГВФ на выходе, которые указаны в Приложении 5. Они невысоки и находятся в сходных диапазонах величин на Тамани (от 16,6 до 30,3°C) и в Азербайджане (от 9 до 22,6°C). Такие низкие температуры резко отличают ГВФ от парогазовых фумарольных струй «магматических» вулканов, указывая на совершенно иные P-T условия формирования исследуемых флюидов. Опробование производилось в летний период при температуре воздуха 20-32°C. На температуру изливающихся вод явно влияет скорость их истечения – в малодебитных или бессточных сальзах отмечались максимальные температуры (явно из-за инсоляционного прогрева), так что более представительными кажутся наименьшие значения. Опробование производилось в спокойные этапы деятельности вулканов, но теоретически в бурно газирующих сальзах какое-то охлаждающее воздействие может оказывать адиабатическое расширение газа при его подъеме. Но в общем, измерения температуры грязевулканических вод на выходе не дают представления об их значениях на глубине.

Пластовые температуры ГВФ можно ориентировочно оценить по данным геотермическим наблюдений в скважинах нефтегазовых месторождений. В таманской части КТП величина геотермического градиента составляет около 40°C/км [Лагунова, 1974]. Термометрические исследования в скважинах Азербайджана показывают, что в его грязевулканических районах градиенты температур

варьируют от 13–17°C/км в Прикуринской области и Бакинском архипелаге до 20–22°C/км в Шемахино-Гобустанской и Апшеронской [Алиев, 1985; Гулиев и др., 2004].

Температуры же в грязевулканических резервуарах («базовые» температуры формирования ГВФ, или «температуры флюидогенерации»), оценить можно лишь косвенными методами с помощью эмпирических «гидрохимических геотермометров» – Mg/Li, Li/Na, Na/K, SiO₂ (см. Главу 2).

Первые оценки «базовых» температур ГВФ на Кавказе были получены для вулканов Таманского полуострова с помощью Mg/Li- и Na/Li-термометров по данным опробования 2001 г. В.Ю. Лаврушиным с коллегами [Лаврушин и др., 2003]. Такие же расчеты позже были проведены и по материалам опробования 2009 г. [Киквадзе и др., 2014]. Оптимальным для поставленной цели представляется Mg/Li-геотермометр. Он разработан для седиментационных вод широкого спектра минерализации, распространенных в нефтегазоносных бассейнах, а воды грязевых вулканов кажутся их ближайшими аналогами. Другие же приведенные в разделе 2.1 эмпирические выражения разных геотермометров были получены в иных условиях и поэтому могут быть неадекватными геохимической специфике вод и водовмещающих пород исследуемого района.

Сравнение температур, рассчитанных разными способами, показывает, что лучше всего показания Mg/Li- согласуются с Na/Li-оценками температур (рис. 6.1.1). С ними коррелируют и Na/K-температуры, но с большей дисперсией, а корреляции с оценками T_{SiO_2} не обнаружена. По сравнению с Mg/Li-температурами Na/Li-геотермометр в водах Cl/Na типа (с содержанием Cl-иона ≥ 75 мг-экв.%, условно названные «хлоридными») дает, как правило, такие же ($\pm 5^\circ\text{C}$) или заниженные на $\leq 15^\circ\text{C}$ значения температур. В остальных же водах, условно названных «содовыми», его показания, напротив, чаще бывают выше на 20–40°C. Объяснить это влиянием высоких концентраций иона HCO_3^- нельзя, поскольку удаление из раствора иона Mg^{+2} за счет осаждения карбонатов, напротив, вызвало бы увеличение значений Mg/Li-температур. Возможно, в них на показания гидрохимических геотермометров влияет углекислотное выщелачивание –

избирательное извлечения Na (относительно Li и Mg) из обменного комплекса глин при их взаимодействии с водами, обогащенными ионом HCO_3^- .

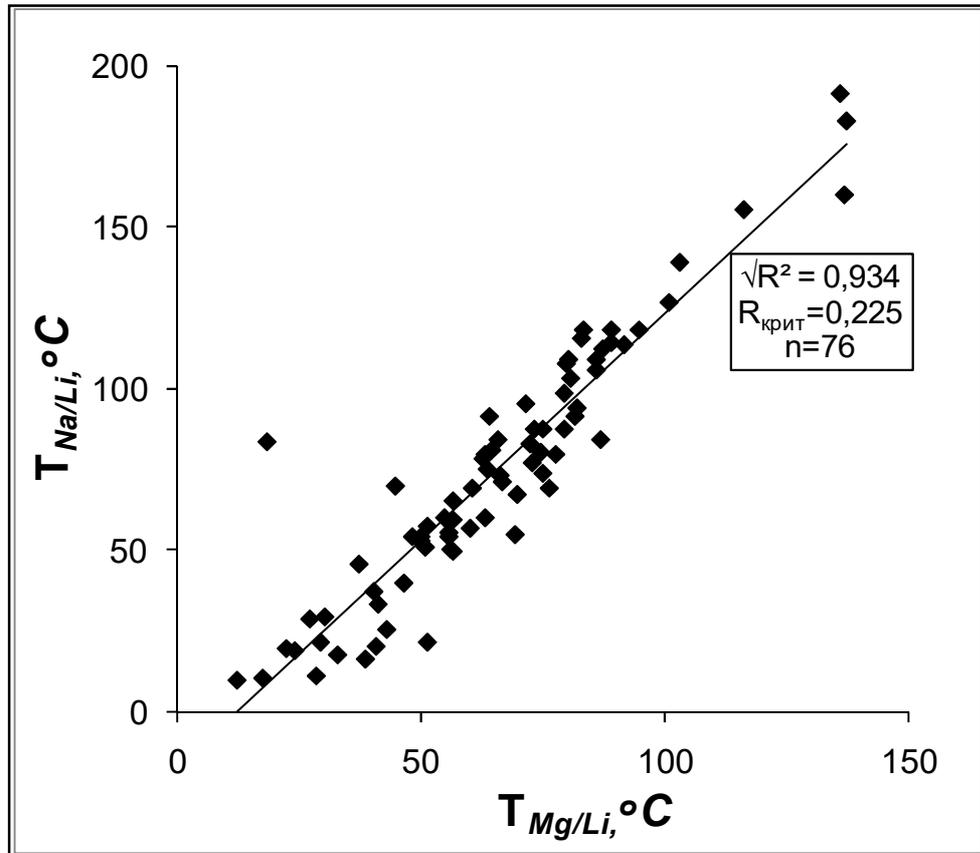


Рис. 6.1.1. Сопоставление оценок пластовых температур флюидогенерации по Mg–Li,- и Na–Li-геотермометрам.

Хотя данные об абсолютных значениях температур флюидогенерации, получаемые таким способом, следует принимать с большой осторожностью, но все же кажется, что гидрохимические геотермометры дают объективную информацию как минимум об относительных различиях температур флюидогенерации при сравнительном исследовании вулканов региона. Опробование разных сальз в пределах одного и того же вулкана или их групп позволило условно определить погрешность таких оценок. Для Mg/Li-термометра эта погрешность составила $\pm 11^\circ C$. Все рассчитанные оценки Mg/Li-температур приведены в Приложении 5, а региональные оценки – в табл. 6.1 и отображены графически на рис. 6.1.2а,б.

Таблица 6.1. Оценки Mg/Li-температур и вытекающих из них глубин залегания грязевулканических резервуаров в Кавказском регионе (экстремальные и средние значения)

Провинция, область	$T_{Mg/Li}, ^\circ C$	$H_{Mg/Li}, км$
КТП	18 – 137 $77,2 \pm 13,2 (n=18)$	1,0 – 3,4 1,9
Прикаспийская	75 – 137	3,6 – 6,5
Апшеронская	48 – 73 $63 \pm 9,0 (n=5)$	2,3 – 3,5 3,0
Шемахино-Гобустанская	12 – 116 $65 \pm 7,0 (n=40)$	0,6 – 5,5 3,1
Прикуринская	5 – 56 $35 \pm 8,0 (n=13)$	0,3 – 3,7 2,3
ЮКП	5 – 137 $59,5 \pm 3,9 (n=61)$	0,3 – 5,5 2,9
СКП	5 – 108 $63,6 \pm 33,5 (n=5)$	0,5 – 4,5 2,4
Кавказский регион	5 – 137	0,3 – 6,5

Керченско-Таманская провинция. Оценки “базовых” Mg/Li- температур в этой провинции приведены в табл. 6.1. Средние Na/Li-температуры выше на ~25%. Сравнение расчетных значений температур, оцененных одними и теми же термометрами по результатам опробования в разные годы, показало их хорошую сходимость – разница не более 5-10°C. Распределение частных значений «базовых» Mg/Li-температур на Таманском полуострове наглядно проявлено на рис. 6.1.2а. По этим данным, учитывая приведеную выше величину геотермического градиента на Тамани, можно ориентировочно оценить глубину формирования грязевулканических вод из соотношения $T_{Mg/Li}/grad (T) = H$. В разных частях КТП такие Mg/Li-оценки H колеблются от 0,46 км в гв Южно-Нефтяном до 3,43 км на гв Шуго, находясь примерно в интервале залегания отложений майкопской свиты. Максимальные “базовые” температуры получены для самых южных вулканов: Шуго и Гладковского, которые располагаются ближе других к орогену Большого Кавказа (точки 2 и 3 на рис.2.1.2). Не исключено, что это отчасти вызвано возрастанием в направлении к орогену степени тектонической раздробленности,

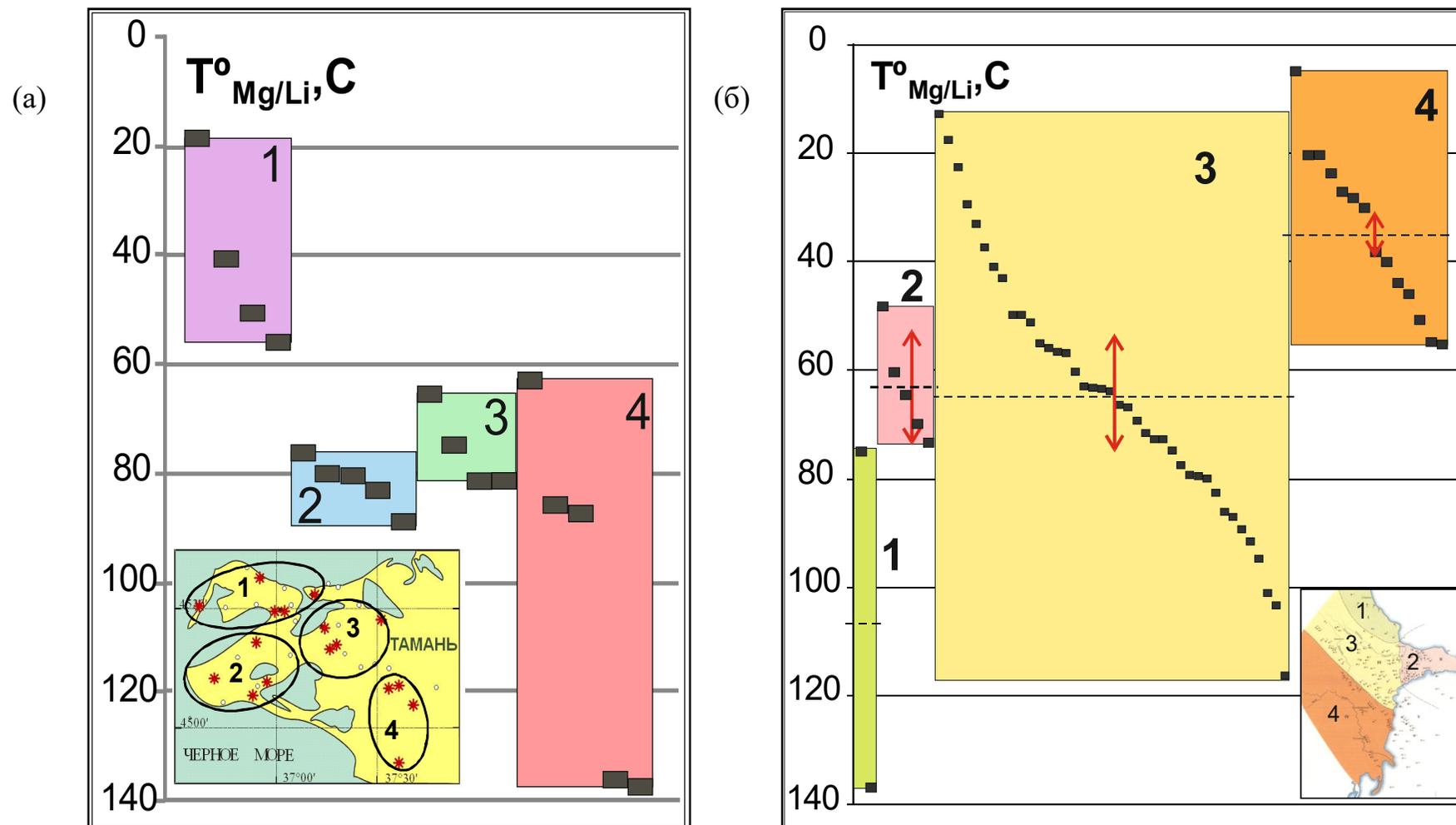


Рис. 6.1.2. Оценка Mg–Li- температур в грязвулканических резервуарах Кавказского региона. а – Керченско-Таманская провинция, б – Южно-Каспийская провинция (частные значения показаны черными рисками в региональных квадратах, пунктир – средние значения, указанные в Приложении 5, стрелки – их погрешность).

обеспечивающей вскрытие более глубоких водоносных горизонтов, но скорее это отражает увеличение в эту сторону плотности кондуктивного теплового потока.

Южно-Каспийская провинция. В ее Прикаспийской области определены только два резко различных значения Mg/Li-температуры. По ее оценкам, полученным в других областях, такая температура в ЮКП в среднем составляет 57,5 °С (см. табл. 6.1). Чуть выше она, как видно на рис. 6.1.2б в Апшеронской и Шемахино-Гобустанской областях (при довольно разной дисперсии частных значений). В Прикуринской же области средняя Mg/Li-температура заметно ниже, отражая отмеченное и в КТП понижение «базовых» температур ГВФ с удалением от Больше-Кавказского орогена. Латеральные различия этих температур согласуются с распределением фонового кондуктивного теплового потока. На его карте, составленной С. Алиевым [1985] показано, что в Шемахино-Гобустанской и Апшеронской областях ЮКП значения его плотности существенно выше (50-90 мВт/м²), чем в Прикуринской области (20-30 мВт/м²). Таким образом, сходные латеральные вариации «базовых» Mg/Li-температур в КТП и ЮКП поддерживают представление о более напряженной геотермической обстановке по мере приближения к альпийскому мегантиклинорию.

По оценкам Mg/Li-температур, используя приведенные выше величины геотермического градиента в разных областях ЮКП, были ориентировочно определены глубины «флюидогенерации» в каждой из них (см. Табл. 6.1). В Апшеронской области вычисленная таким способом глубина «корней» вулканов меняется 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, т.е. в целом для ЮКП от 0,3 до ~5 км (см. табл. 6.1). Средние же величины $N_{Mg/Li}$ отличаются мало, будучи близкими к средней оценке для всей ЮКП и практически одинаковыми в Апшеронской и Шемахино-Гобустанской областях, и всего на ~20% меньше в Прикуринской. .

Исследование геотермических условий грязевулканических резервуаров с помощью гидрохимических геотермометров дает сходные оценки $T_{ср\ Mg/Li}$ «базовых» температур и в **Кахетинской провинции** [Лаврушин и др., 2003]: здесь тоже

обнаруживается увеличение значений $T_{Mg/Li}$ с приближением к горному сооружению Большого Кавказа.

В целом, выявленное сходство региональных средних Mg/Li-оценок «базовых» температур ГВФ и глубин их циркуляции («корней» вулканов) указывает на близкие P-T условия формирования грязевулканических флюидов во всем Кавказском регионе.

6.2. Температуры резервуаров и изотопно-геохимическая специфика ГВФ

Сопоставление оценок «базовых» температур ГВФ с особенностями их минерализации и изотопного состава компонентов выявляет связь геохимических и геотермических аспектов грязевого вулканизма.

Выясняется, что величины Mg/Li-температур ГВФ положительно коррелируют с содержанием HCO_3^- -иона и изотопным составом кислорода в их водной фазе (значениями как $\delta^{18}O_{H_2O}$, так и величины «кислородного сдвига») и отрицательно – с концентрацией Cl-иона. На рис. 6.2.1 это наглядно проявлено в статистически значимых трендах, характеризующих грязевулканические воды КТП и ЮКП. В разделе 5.1 уже отмечена противоположная (симбатная) связь значений $\delta^{18}O_{H_2O}$ и $\Delta\delta^{18}O_{H_2O}$ с концентрацией HCO_3^- -иона. Поэтому ясно, что последняя, в отличие от хлора, косвенно связана и с увеличением пластовых температур, оцененных Mg/Li-термометром, т.е. растет с глубиной формирования исследуемых ГВФ.

Как отмечено выше, во всех трех изученных провинциях Кавказского региона распространены различные гидрохимические типы вод (Cl/Na, Cl- HCO_3^- /Na, HCO_3^- -Cl/Na, HCO_3^- -Cl/Na-Ca), условно объединяемые в «хлоридную» и «содовую» группы. В Керченско-Таманской и Кахетинской провинциях их локализация беспорядочна. Но в Южно-Каспийской районирование «нефтегеологических» областей [Якубов и др., 1971] сходно с их тектонической спецификой (показанной в Главе 3) и латеральной гидрохимической зональностью (обсужденной в Главе 4).

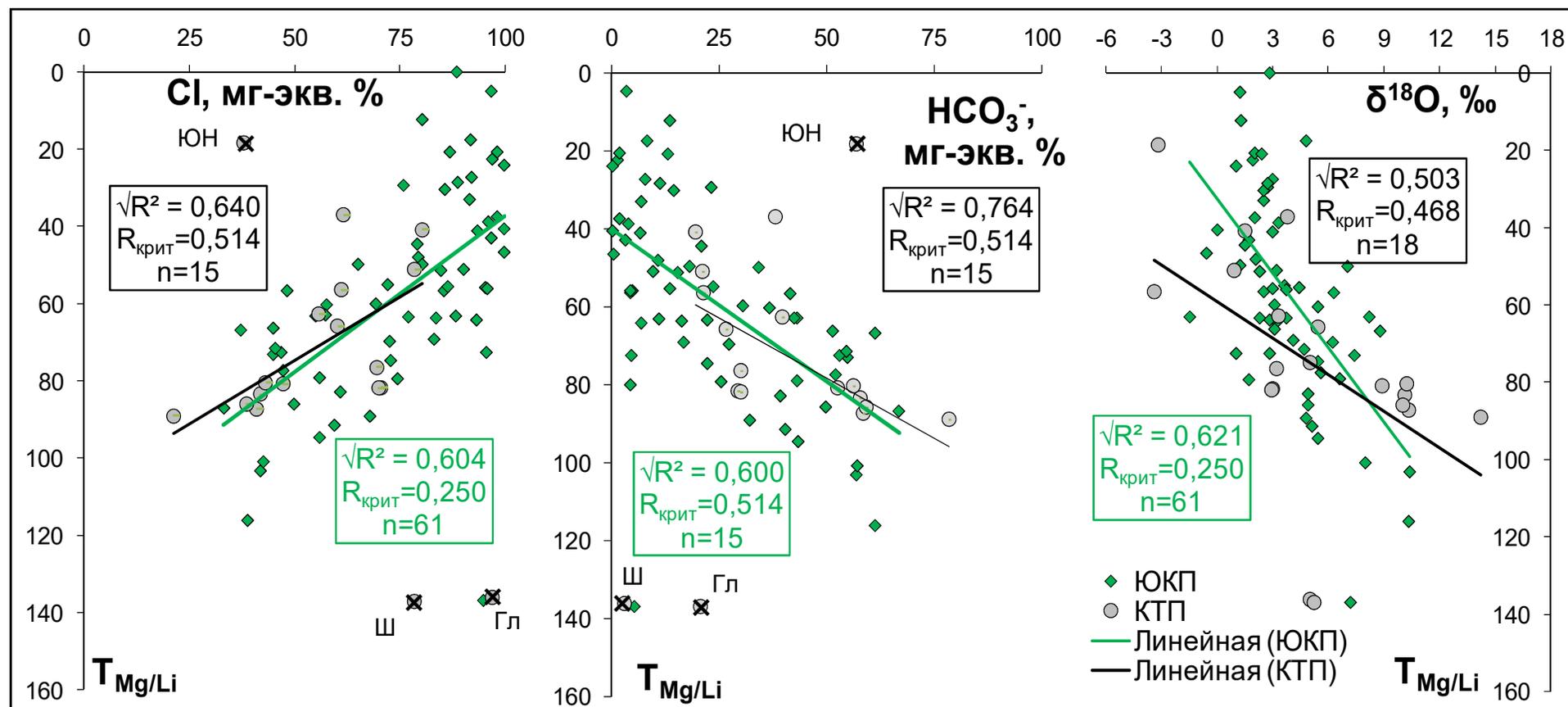


Рис. 6.2.1. Связь содержаний Cl и HCO_3^- и значений $\delta^{18}O_{H_2O}$ в ГВФ с $T_{Mg/Li}$, °C. Крестиками отмечены anomальные точки (см. рис. 5.2.1.4), не учтенные при анализе данной выборки.

В «хлоридных» водах по сравнению с «содовыми» ниже не только значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, как указано в разделе 5.1, но и значения $T_{\text{Mg/Li}}$ (см. Приложение 5). Это косвенно указывает на меньшую «базовую» глубину формирования «хлоридных» вод и соответственно меньшую степень их модификации в процессе взаимодействия с вмещающими осадочными породами, так что вариации $\delta^{18}\text{O}$ тоже можно считать косвенным критерием температуры формирования ГВФ.

Отрицательная корреляция изотопного состава кислорода в воде с содержанием в ней хлор-иона, показанная выше на рис. 5.1.1.2а, тоже показала, что «хлоридные» воды формируются на меньших глубинах, чем «содовые». Отсюда следует, что причиной утяжеления изотопного состава кислорода H_2O грязевулканических вод не может быть увеличение в питании ГВФ доли «остаточных рассолов эвапоритового типа», а вариации $\delta^{18}\text{O}$ отражают различия в температуре формирования вод. Все это хорошо согласуется с представлениями [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004] о гидрохимической инверсии в нефтегазоносных бассейнах, в том числе Кавказского региона и позволяет заключить, что формирование разных геохимических типов ГВФ в результате реакций взаимодействия в системах вода–порода и вода–метан происходит при разных температурах на соответственно различающихся глубинах, т.е. в неодинаковых термодинамических условиях.

В разделе 5.2 была отмечена одна из наиболее ярких особенностей ГВФ – присутствие в них «сверхтяжелой» углекислоты и растворенных форм углерода (TDIC) с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до +35‰). Некоторые исследователи считают ее «глубинной». Но в том же разделе разные возможности такого ее происхождения в кавказских ГВФ были отвергнуты, зато подчеркнуто, что она может возникать вследствие приповерхностной биodeградации углеводородов и, следовательно, быть относительно низкотемпературной. Это вытекает из исследований скважинных газов Южно-Каспийского и других нефтегазоносных бассейнов и подтверждается нашими оценками Mg/Li-температур.

На рис. 6.2.2 совмещены ареал фигуративных точек измеренных пластовых температур и изотопного состава углерода CO_2 в нефтегазовых месторождениях Южно-Каспийской провинции, включая территорию Азербайджана (по [Milkov, 2011]), и оценки значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $T_{\text{Mg/Li}}$ грязевулканических флюидов ЮКП.

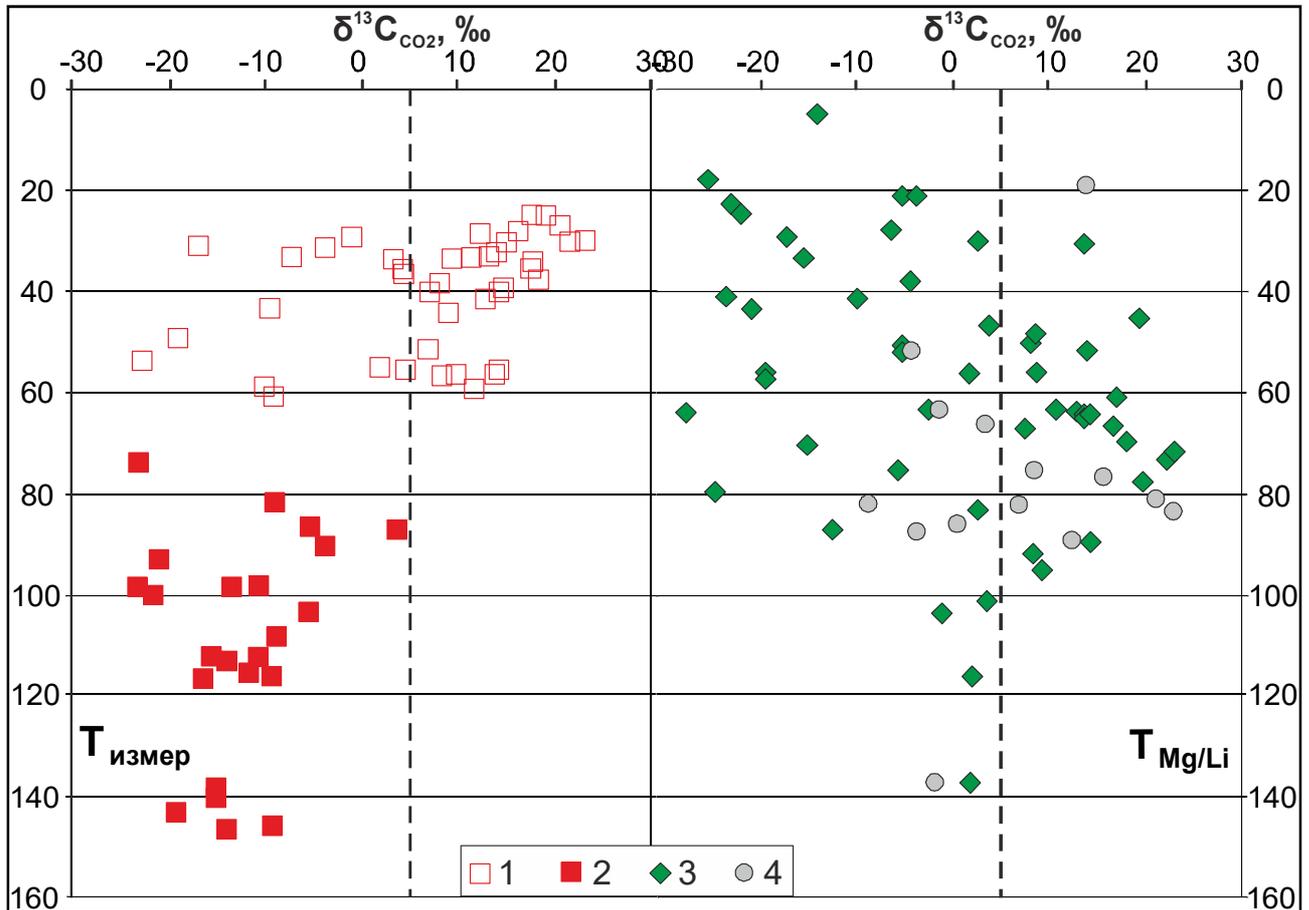


Рис. 6.2.2. Связь измеренных пластовых температур (по [Milkov, 2011]) и их Mg/Li-оценок, °С, с изотопным составом углерода в CO_2 . 1-2 – газы НГ месторождений ЮКП (по [Milkov, 2011]) в зоне биodeградации УВ (1) и ниже нее (2), 3-4 – газы ГВФ ЮКП (3) и КТП (4).

На этом рисунке видно, что в ЮКП значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > 0$ фиксируются исключительно в верхней части продуктивной зоны. Эта часть, по [Milkov, 2011], в нефтегазовых месторождениях вскрыта скважинами в интервале температур до 70°C , т.е. на глубинах не более 3-3,5 км. Появление в этой зоне изотопно-тяжелой углекислоты приписывается именно биodeградации углеводородов вблизи верхней границы залежи. Судя по нашим данным (см. табл. 6.1 и рис. 6.2.2), температурный интервал формирования грязевулканических вод полностью охватывает

не только эту зону, но и опускается глубже, до $T_{Mg/Li} \sim 100^\circ\text{C}$. Сходство расчетных температур с измеренными подтверждает объективность наших оценок «базовых» температур гидрохимическими геотермометрами.

Геохимические особенности грязевулканических флюидов Кавказа, вероятно, отражают не только их пластовые температуры, но и смешение вод разного состава, например, Cl/Na и HCO_3/Na , как при поступлении их в канал грязевого вулкана с различных глубин, так и при изменении состава воды в питающем резервуаре из-за преобразования в нем минерального и органического вещества. При этом поровые седиментогенные воды, очевидно, смешиваются с водой, выделяющейся при дегидратации глинистых минералов (при иллитизации смектита).

Температурные условия этого процесса в целом совпадают с температурами нефтеобразования ($60-150^\circ\text{C}$, по [Вассоевич, 1967]). Выделяющаяся при дегидратации глинистых минералов (при иллитизации смектита) маломинерализованная межслоевая вода подмешивается к седиментогенным водам. В эту смесь попадают газообразные продукты трансформации органического вещества – не только метан, но и CO_2 , которая растворяется в воде, образуя гидрокарбонат-ион, что приводит к формированию вод «содового» типа [Лаврушин, Гулиев, Киквадзе, ..., 2015].

Таким образом, в формировании грязевулканических флюидов можно выделить две разновидности: «высокотемпературную» с аномально-высокими значениями $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O_{H_2O}$ («содовые воды») и относительно низкотемпературную с меньшими значениями $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O_{H_2O}$ («хлоридные воды»). Формирование ГВФ определяется в той или иной мере смешением этих двух групп вод и процессами, протекающими в осадочном чехле при преобразовании минерального и органического вещества.

В Куринской депрессии в УВ-продуктивных горизонтах, вскрываемых скважинами, почти повсеместно встречаются воды рассольной минерализации, тогда как воды «содового» типа в них встречаются редко [Керимов, Рачинский, 2011]. Эти авторы предполагают, что «содовые» воды инъецированы в верхнюю часть разреза с больших глубин, вплоть до мезозойских комплексов.

Выяснение генезиса вод «содового» типа затрагивает давно обсуждаемую проблему углеводородного потенциала больших глубин. Воды «содового» типа не имеют строгой стратиграфической привязки и, скорее всего, связаны с зонами интенсивной тектоники: развития стрессовых нагрузок, складчатости и покровных структур. В сочетании с процессами дегидратации глинистых минералов и интенсивной метаногенерацией, эти явления могут приводить к формированию локальных зон аномально высоких пластовых давлений (АВПД). Известно [Попков и др., 2010], что в нефтегазоносных районах Предкавказья в отложениях доюрского возраста на локальных участках тоже встречаются опресненные воды «содового» типа, минерализация которых находится в обратной зависимости от величины коэффициента аномальности пластового давления. На бóльших глубинах они теоретически могут иметь и региональное распространение, маркируя не выраженную стратиграфически температурную зону интенсивной дегидратации минерального вещества. С такими зонами могут быть сопоставлены флюидонасыщенные комплексы, обнаруживаемые сейсмическими исследованиями на глубинах 7–13 км [Гулиев и др., 1988].

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-HCO₃/Na, HCO₃-Cl/Na и HCO₃/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 HCO₃⁻ 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 HCO₃⁻ в мало минерализованных водах ее последующим уменьшением, давно отмеченным еще А.Н. Огильви. Но в обеих провинциях концентрация HCO₃⁻ растет с увеличением доли CO₂ 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 H₂O в них тоже гетерогенны, отличаясь, в первую очередь, условиями взаимодействия с вмещающими породами. «Содовые воды» характеризуются большими значениями δD и δ¹⁸O, чем «хлоридные». При этом значения δ¹⁸O_{H₂O} антибатно коррелируют с концентрациями Cl⁻ и величинами общей минерализации, но симбатно с содержанием HCO₃⁻ (и «базовыми» Mg/Li-температурами), указывая на гетерогенность и водного их питания из разноглубинных источников. 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 δ¹³C_{CH₄} во флюидах всех провинций практически совпадают и лежат в интервале -44,0...-49,8‰, типичном для термокаталитического метана. Свободная CO₂ и растворенный неорганический углерод в ГВФ ха-

рактируются очень большими вариациями $\delta^{13}\text{C}$ (соответственно $-27,6\dots+23,2\%$ и $-12,9\dots+37,3\%$), указывающими на присутствие обогащенного тяжелым ^{13}C компонента, генетически связанного с преобразованием ОВ. Эти заключения образуют *3-е защищаемое положение*.

Выявленные геохимические характеристики ГВФ взаимосвязаны. Косвенные Mg/Li-оценки «базовых» температур этих флюидов контролируются структурно-тектоническими отличиями разных участков грязевого вулканизма и увеличиваются с приближением к орогену Большого Кавказа, согласуясь как с гидрохимической зональностью региона, так и с его геотермической зональностью, выявленной ранее прямыми термометрическими измерениями [Алиев, 1985]. В то же время изотопный состав гелия (отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$) в ГВФ отражает региональные особенности геодинамического режима, варьируя от «канонического корового» уровня ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$) в Керченско-Таманской провинции до «сверхатмосферного» значения $2,2 \cdot 10^{-6}$, указывающего на явную примесь мантийного He в Средне-Куринской впадине. Эти согласованные тенденции объединяются в *4-е защищаемое положение*.

Таким образом, комплексное исследование грязевулканических флюидов в разных провинциях Кавказского региона выявило их сопряженные изотопно-геохимические особенности. Особенно показательна связь «изотопно-кислородного сдвига» в водах грязевых вулканов с изменением типа их минерализации и ее величины. Общая минерализация этих вод уменьшается по мере роста значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, сопровождаясь уменьшением роли хлоридов в их солевой нагрузке. Эти тенденции поддерживают представления о гидрохимической инверсии в молодых нефтегазоносных бассейнах, а также о разных источниках H_2O в ГВФ.

Изотопно-геохимические особенности ГВФ коррелируют с оценками их «базовых» (глубинных) температур. Последние контролируются структурно-тектоническими отличиями локализации грязевых вулканов, и в Южно-Каспийской и Средне-Куринской провинциях увеличиваются с приближением к орогену Большого Кавказа.

На латеральную неоднородность геодинамического режима в регионе твердо указывает изотопный состав гелия в грязевулканических газах, в которых резко преобладает метан. В грязевых вулканах Керченско-Таманской провинции и подавляющем большинстве Южно-Каспийской этот «грязевулканический» гелий по составу отвечает радиогенному, образуемому в коре вследствие распада урана и тория. В газах же трех вулканов Южно-Каспийской провинции и во всех опробованных в Средне-Куринской гелий содержат, кроме радиогенного компонента, еще и разную примесь мантийного. Но эта примесь генетически принципиально отлична от метана, который образуется тоже в коре, но в результате совершенно иного процесса – преобразования захороненного в породах органического вещества. Это позволяет уточнить происхождение углеводородов, образующих промышленные скопления. Оцененные расчетными Mg/Li-оценки глубинных температур, контролирующей преобразование УВ-газов в коре, согласуются с прежними результатами их прямых термометрических определений и поддерживают приповерхностное происхождение в ГВФ «сверх-тяжелой» углекислоты, известной в газах углеводородных месторождений ЮКП.

ЛИТЕРАТУРА

- Адамия Ш.А. Особенности строения земной коры и верхней мантии Кавказа и его связь с современными структурами // В кн. «Геофизические поля и строение земной коры Закавказья». М.: Наука, 1985. С. 151-169.
- Адамия Ш.А., Асанидзе Б.З., Печерский Д.М. Геодинамика Кавказа (опыт палин-спастических реконструкций) // В кн. «Проблемы геодинамики Кавказа». М: Наука. 1982. С. 13–21.
- Алексеев В.А., Алексеева Н.Г., Войтов Н.Г. Новое об изотопном составе углерода углеродистых газов некоторых грязевых вулканов Таманской грязевулканической провинции // Доклады РАН. 2000. Т. 371. № 2. С. 227–230.
- Алексеев Ф.А., Войтов Г.И., Лебедев В.С., Несмелова З.Н. Метан. М.: Недра. 1978. 310 с.
- Алиев Ад. А. Грязевой вулканизм Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна // В кн. «Геология и полезные ископаемые Мирового океана». 2006. №3. С. 35-51.
- Алиев Ад. А., Байрамов А. А. Закономерности пространственно-временного распределения грязевых вулканов и грязевулканических проявлений Азербайджана в свете новой тектонической концепции // Труды ИГ НАН Азербайджана. 2007. № 35. С. 25–45.
- Алиев Ад. А., Буниат-Заде З. А. О некоторых характерных особенностях грязевых вулканов Прикуринской нефтегазоносной области // Известия АН Азербайджанской ССР. Сер. наук о Земле. 1967. № 2. С. 26–32.
- Алиев Ад. А., Буниат-Заде З.А., 1969. Грязевые вулканы Прикуринской нефтегазоносной области. Баку: изд. «ЭЛМ», 142 с.
- Алиев Ад. А., Кабулова А.Я. Изотопы гелия в газах грязевых вулканов Азербайджана. ДАН Азербайджанской ССР. Т.36. № 3. С. 52–56.
- Алиев Ад. А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810–2007 гг.). Баку: NaftaPress, 2009. 110 с.

- Алиев С. Карта тепловых потоков депрессионных зон Азербайджанской ССР, м-б 1 : 500000, 1982 (под ред. ИсмаилЗаде Т.А. и Гаджиева Т.Г.) Мингео СССР, 1985.
- Альбов С.В. Минеральные источники Крыма. Симферополь: Крымиздат. 1956. 32 с.
- Атлас грязевых вулканов мира* (под ред. ак. Ализаде Ак.А. и Исмаилзаде А.Д.). ИГ НАН Азербайджана. Баку: Nafta Press. 2015, 323с.
- Большой Кавказ в альпийскую эпоху* (отв. ред. ак. Ю.Г. Леонов). М.: ГЕОС. 2007. 368 с.
- Буачидзе Г.И., Мхеидзе Б.С. Природные газы Грузии. Тбилиси: «Мецниереба». 1989. 155 с.
- Бубнов С.Н., Гольцман Ю.В., Покровский Б.Г. Изотопные системы Sr, Nd и O как индикаторы происхождения и эволюции новейших лав Эльбрусской вулканической области Большого Кавказа // XIV симп. по геохимии изотопов, 19-21 октября 1995, М.: ГЕОХИ. 1995. С. 28-29.
- 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.
- Валяев Б.М. Проблема генезиса нефтегазовых месторождений: теоретические аспекты и практическая значимость // В кн. «Генезис углеводородных флюидов и месторождений». М.: ГЕОС. 2006. С. 14-22.
- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е., Прохоров В.С., Титков Г.А. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезн. иск. 1985. № 1. С. 72 - 87.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти // Известия АН СССР. Сер. «Геология». 1967. № 11. С. 135-156.
- Ветштейн В.Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. Л.: Недра, 1982. 216 с.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 44с.

- Войтов Г.И. О химических и изотопно-углеродных нестабильностях грифонных газов грязевых вулканов (на примере Южно-Каспийской и Таманской грязе-вулканической провинций) // *Геохимия*. 2001. № 4. С. 422-433.
- Гаджиев А.Н., Багирова У.А. Морфогенетическая классификация грязевых вулканов Азербайджанской акватории Каспийского бассейна // *Труды ИГ НАН Азербайджана*. 2010. № 37. С. 100–114.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 224 с.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Гамкрелидзе И.П. Геодинамическая эволюция формирования структуры Средиземноморского складчатого пояса // В кн. «Геодинамика Кавказа». М.: «Наука», 1989. С. 28-36.
- Гемп С.Д., Лагунова И.А. Связь грязевого вулканизма с эндогенными процессами // *Влияние эндогенных факторов на формирование залежей нефти и газа*. Л.: ВНИГРИ. 1978. С. 75-97.
- Гемп С.Д., Дуброва Н.В., Несмелова З.Н., Бекетов В.М., Ходькова И.А. Изотопный состав углерода углеродсодержащих газов (CH₄ и CO₂) грязевых вулканов Керченско-Таманской области // *Геохимия*. 1970. № 2. С. 243 - 247.
- Гемп С.Д., Лагунова И.А., Несмелова З.Н. Особенности формирования газового состава грязевых вулканов // *Геохимия*. 1979. № 12. С. 1859–1867.
- Генезис углеводородных флюидов и месторождений* (отв. ред. ак. А.Н. Дмитриевский, Б.М. Валяев). М.: ГЕОС. 2006. 315 с.
- Геология Азербайджана*. Т. VII. Нефть и газ. Баку: Изд-во “NaftaPress”, 2008. 672 с.
- Герлинг Э.К. Миграция гелия из минералов и пород // *Труды Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина АН СССР*. 1957. Т. 6. С. 64-87.
- Горбушина Л. В., Тыминский В. Г. Радиоактивные и стабильные изотопы в геологии и гидрогеологии. М.: Атомиздат. 1974. 104 с.
- Губкин И.М., Федоров С.Ф. Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1938. 44 с.

- Гулиев И.С. Физико-химическая модель грязевого вулканизма. // Труды ИГ НАН Азербайджана. 2010. № 37. С.35–43.
- Гулиев И.С., Павленкова Н.И., Раджабов М.М. Зона регионального разуплотнения в осадочном чехле Южно-Каспийской впадины // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 5. С. 123–136.
- Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Гусейнов Д.А. Изотопный состав углерода углеводородных флюидов Южно Каспийской мегавпадины // Геохимия. 2001. № 3. С. 271-278.
- Гулиев И.С., Кадиров Ф.А., Рейлинджер Р.Э. и др. Активная тектоника Азербайджана: по геодезическим, гравиметрическим и сейсмическим данным // Доклады РАН. 2002. Т. 382. № 6. С. 812–815.
- Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Гусейнов Д.А. Геохимические особенности и источники флюидов грязевых вулканов Южно-Каспийского осадочного бассейна в свете новых данных по изотопии С, Н и О // Геохимия. 2004. № 7. С. 792–800.
- Гуляева Л.А. Бор грязевых вулканов // Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1939. С. 103 - 123.
- Дотдугев С.И. Проблемы альпийской тектоники Большого Кавказа // Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа. М.: «Наука». 1987. С. 48–55.
- Дмитриевский А.Н. Полигенез нефти и газа // В «Генезис нефти и газа». М.: ГЕОС, 2003. С. 104-105.
- Дмитриевский А.Н. Эндогенные факторы в генезисе скоплений углеводородов // В кн. «Генезис углеводородных флюидов и месторождений». М.: ГЕОС. 2006. 314 с.
- Дубинина Е.О. Стабильные изотопы легких элементов в процессе контаминации и взаимодействия флюид–порода (автореф-т дисс. на соиск уч. ст. д-ра геол.-мин. н.), 2013. М.: ИГЕМ РАН. 50 с.
- Дубинина Е.О., Перчук А.Л., Корепанова О.С. Изотопно-кислородные эффекты при дегидратации глаукофанового сланца: экспериментальные данные при P-T-условиях зоны субдукции // Доклады РАН. 2012. Т. 444. № 5. С. 534–538.

- Ежов Ю.А. О химической инверсии в подземной гидросфере // Сов. геология. 1978. № 12. с. 132–136.
- Ерохин В.Е., Титков Г.А., Первые результаты изучения изотопного состава водорода в метане газов грязевых вулканов Азербайджана и Туркмении // Доклады АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 715-717.
- Ершов В.В. Флюидодинамические процессы в грязевулканических структурах и их связь с региональной сейсмичностью (на примере о-ва Сахалин) (автореф-т дисс. на соиск уч. ст. канд. геол.-мин. н.). 2013. ИМГиГ ДВО РАН. 23 с.
- Есиков А.Д. Генезис вод грязевых вулканов в свете изотопно-геохимических критериев. // XIV симпозиум по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ, 1995. С.79 - 80.
- Иоселиани М.С., Диасамидзе Ш.П. Построение сейсмической модели земной коры в межгорной депрессии Грузии // Структура земной коры территории Грузии по сейсмическим и магнитным данным. Труды Ин-та геофизики АН ГССР, т. LI. Тбилиси: «Мецниереба». 1983. С. 34-42.
- Исмаил-заде А.Д., Али-заде Ак.А., Гулиев И.С. и др. О возможно мантийном характере углеводородных флюидов Южно-Каспийской впадины. 2004. Heberler, Yerelmleri, № 3.
- Калинко М.К. Основные закономерности распределения нефти и газов в земной коре. М.: Недра. 1964. 207 с.
- Калинко М.К. Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных. Недра, 1968. 335 с.
- Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра. 1972. 280 с.
- Керимов В.Ю., Рачинский М.З. Геофлюидодинамика нефтегазоносных подвижных поясов. М.: ООО “Издательский дом Недра”, 2011. 599 с.
- Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Происхождение изотопно-тяжелой углекислоты в грязевулканических системах Тамани // В кн. «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.

- 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.
- Ковалевский С.А. Грязевые вулканы Южно-Каспийского региона (Азербайджан и Туркмения). Баку: Азтоптехиздат, 1940. 200 с.
- Коллодий В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти. Киев: «Наукова думка». 1983. 246 с.
- Коллодий В.В. Природа и условия формирования вод грязевых вулканов // Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей. Киев: «Наукова думка». 1971. С.317-339
- Кононов В.И., Поляк Б.Г. Проблема выявления ювенильной компоненты в современных гидротермальных системах. // Геохимия. 1982. №2. С. 163-177.
- Короновский Н.В. Аграхан-Тбилиско-Левантийская левосдвиговая зона – важнейшая структура Кавказского региона // Доклады РАН 1994. Т. 337. № 1. С. 75-78.
- Короновский Н.В. Тектоническое районирование Большого Кавказа (1995). <http://geo.web.ru/dynamo/Caucasus/Tectonic/rionskaya.html>
- Короновский Н.В., Белов А.А. Геология Большого Кавказа и Предкавказья: достижения и проблемы // В кн. «Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа». М.: «Наука». 1987. С. 5-21.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука. 2004. 677 с.
- Краснопевцева Г.В., Резанов И.А., Шевченко В.И. Глубинное строение, природа сейсмических границ и эволюция коры Кавказа // В кн. «Строение земной коры и верхней мантии по данным сейсмических исследований». Киев: «Наукова Думка». 1977. С. 203-216.
- Крейг Х. Геохимия стабильных изотопов углерода // В кн. «Изотопы в геологии». М.: ИЛ. 1954. С. 440– 494.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1976. Т. 1. 472 с.

- Кропоткин П.Н., Валяев Б.М. Геодинамика грязевулканической деятельности (в связи с нефтегазоносностью) // В кн. «Геологические и геохимические основы нефти и газа». Киев: «Наукова думка». 1981. С. 45–49.
- Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления (Труды ГИН РАН, вып. 599). 2012. М.: ГЕОС. 348 с.
- 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 полез. иск. 1996. № 6. С. 625–647.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Буачидзе Г.И., Каменский И.Л. Новые данные об изотопах гелия и углерода в газах грязевых вулканов Восточной Грузии // XV симпозиум по геохимии изотопов имени ак. А.П. Виноградова. 24–27 ноября 1998 г. М.: ГЕОХИ РАН. 1998. С. 151–152.
- Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С., Костенко (Киквадзе) О.Е. Углекислые воды Северного Кавказа: происхождение и условия формирования // В кн. «Проблемы гидрогеологии XXI века: наука и образование». М.: РУДН. 2003. С. 431–443.
- Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полезн. иск. 2005. № 2. С. 143–158.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Копп М.Л., Буачидзе Г.И., Каменский И.Л. Изотопно-геохимические особенности грязевых вулканов Восточной Грузии. // Литология и полезн. иск. 2009. № 2. С. 183–197.
- 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.
- 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 полезн. иск. 2015. №1. С. 1–27.

- Лагунова И.А. Геотермические особенности областей развития грязевого вулканизма // Труды ВНИГРИ. 1975. Вып. 369. С. 52–58.
- Лагунова И.А. О генезисе CO_2 в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1974. № 11. С. 1711–1716.
- Лагунова И.А., Гемп С.Д., Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Сов. геология. 1978. N 8. С. 108 - 125.
- Лимонов А.Ф. Грязевые вулканы // Соросовский образовательный журнал. 2004. №1. С. 63-69.
- Лукина Н.В. Оценка интенсивности и ритмики четвертичных движений Большого Кавказа по анализу поверхностей выравнивания, речных и морских террас // В кн. «Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа». М.: «Наука». 1987. С. 239-246.
- Мамедов А.В. Структурно-фациальные особенности и перспективы нефтегазонасности сарматских отложений Средне-Куринской впадины. Баку. Изд-во АН Азербайджанской ССР, 1968. С. 193.
- Мамырин Б.А., Толстихин И.Н. Изотопы гелия в природе. М.: Энергоиздат, 1981. 222 с.
- Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выявления зон неотектогенеза (на примере Кавказа) // Геохимия. 1978. № 3. С. 307-317.
- Милановский Е.Е., Короновский Н.В. Орогенный вулканизм и тектоника Альпийского пояса Евразии. М.: Недра, 1973. 279 с.
- Назаров Н.О. Грязевые вулканы Кеймир-Чикишлярского района юго-западного Туркменистана. Ашхабад: АН ТССР, 1957. 119 с.
- Никишин А.М., Болотов С.Н., Барабошкин Е.Ю. и др. Мезозойско-кайнозойская история и геодинамика Крымско-Кавказско-Черноморского региона // Вестник МГУ. Сер. 4 геология. 1997, № 3. С. 6-16.
- Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 198 с.

- Омото Х., Рай Р.О. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождения Куроко, Япония // В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир. 1977. С. 449–463.
- Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. Труды ГИН РАН. Вып. 535. М: Наука. 2000. 228 с.
- Поль И.Р., Хесс Б., Кобер А.М., Борсук А.М. Происхождение и петрогенезис миоценовых трахириолитов (А-тип) из северной части Большого Кавказа // В кн.: *«Магматизм рифтов и складчатых поясов»*, М.: Наука, 1993, с. 109-124.
- Поляк Б.Г., Каменский И.Л., Прасолов Э.М., Чешко А.Л., Барабанов Л.Н. Изотопы гелия в термоминеральных водах Приэльбрусья: ареал новейшего магматизма // XIV Симп. по геохимии изотопов, 19-21 окт. 1995. М.: изд. ГЕОХИ РАН, 1995, 165-166.
- Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Каменский И.Л., Прасолов Э.М., Ильин В.А. Изотопы гелия в газах грязевых вулканов Тамани // Доклады РАН. 1996. Т. 349. № 2. С. 249-252.
- Поляк Б.Г., Каменский И.Л., Прасолов Э.М., Чешко А.Л., Барабанов Л.Н., Буачидзе Г.И. Изотопы гелия в газах Северного Кавказа: следы разгрузки тепломассопотока из мантии // Геохимия. 1998. № 4. С. 383-397.
- 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.
- 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.
- Попков В.И. Чешуйчато-надвиговое строение Северо-Западного Кавказа // Доклады РАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 223–226.
- Попков В., Ларичев В., Медведев С. Поликомпонентные и опресненные воды нефтегазоносных бассейнов Скифско-Туранской платформы // Геологія і геохімія горючих копалин. 2010. № 2(151). С. 78–88.

- Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: "Недра", 1990. 283 с
- Прасолов Э.М., Лобков В.А. Об условиях образования и миграции метана (по изотопному составу углерода) // Геохимия. 1977. № 1. С. 122-135.
- Природные изотопы гидросферы* (отв. ред. В.И. Ферронский. М.: Недра. 1975 278с.
- Раджабов М.М., Осипова И.Б., Арменакян К.Х., Иоселиани М.С. и др. Волновые поля и глубинное строение Кавказа по сейсмическим данным // В кн. «Геофизические поля и строение земной коры Закавказья». М.: Наука. 1985. С. 5-33.
- Рахманов Р.Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр. М.: Недра. 1987. 174 с.
- Рахманов Р.Р. Палеогрязевой вулканизм Азербайджана // Труды Ин-та геологии НАН Азербайджана. №37. 2010. С. 50-69.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Госгеолтехиздат. 1963. 404 с.
- Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В. и др. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах. М.: Недра, 1973. 144 с.
- Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В. и др. Результаты рекогносцировочных определений дейтерия в некоторых подземных водах Предкавказья. – Труды ВСЕГЕИНГЕО. Вып. 59. М.: Недра. 1974. с. 70–79.
- Селецкий Ю.Б. Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов // Известия АН СССР. Сер. геол. 1991. №5. С.133-138.
- Статистические методы при геохимических поисках месторождений* (Отв. ред. Д.А. Минеев) М.: ИМГРЭ АН СССР - МГ СССР. 1973. 122с.
- Сулин В.А. Задачи и некоторые итоги гидрогеологического и геохимического изучения грязевых вулканов Крымско-Кавказской провинции. // В кн. «Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции». М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1939. С. 93-102.

- Султанов Б.И. Глубинные конденсационные воды газоконденсатных месторождений и условия их формирования // ДАН Узбекской ССР. 1961. Т. 17. С.1165-1166.
- Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования // В кн. «Стабильные изотопы и проблемы рудообразования». М.: Мир. 1977. С. 213–298.
- Тектоника южного обрамления Восточно-Европейской платформы (Объяснительная записка к тектонической карте Черноморско-Каспийского региона, м-б 1 : 2500000, под ред. Хаина В.Е. и Попкова В.И.). Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2009. 213 с.
- Федоров С.Ф. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции и диапиризм. – В кн.: Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. Изд-во АН СССР. М. –Л. 1939.
- Фейзуллаев А.А., Мовсумова У.А. Природа изотопно-тяжелого углерода углекислого газа и бикарбонатов вод грязевых вулканов Азербайджана // Геохимия. 2010. № 5. С. 551–557.
- Фейзуллаев А.А., Мурадов Ч.С., Дадашев А.А. Глубина очага образования газов газогидратов морских вулканов. Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа // Материалы III Межд. конф., посвященной 275-летию РАН. М.: Изд-во МТУ. 1999. С. 276–277.
- Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. М Наука. 1983г. 280 с.
- Фор Г. Методы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Хаин В.Е. Сопоставление фиксистских и мобилистских моделей тектонического развития Большого Кавказа // Геотектоника. 1982. № 4. С. 3-13.
- Хаин В.Е., Шарданов А.Н. Геологическая история и строение Куринской впадины. Баку. Изд-во АН Азерб. ССР, 1952. 237 с.
- Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов М.: Мир, 1983. 198 с.
- Ходькова И.А., Гемп С.Д. Распространение лития, рубидия и цезия в водах и твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1970. № 12. С. 1495-1503.

- Холодов В.И. О природе грязевых вулканов // Природа, 2001, №11, С.46-58.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Статья 1: Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов // Литология и полезн иск. 2002., №3. С.227-241.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Статья 2: Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полезн. иск. 2002, №4. С. 339-358.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС. 2006. 608 с.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Литология и полезн. иск. 2012. №4. С.5-27.
- Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М. Из-во "Мир". 1972. С. 400.
- Челидзе Т.Л. Термодинамические условия и петрофизические модели участков земной коры Кавказа // В кн. «Структура земной коры территории Грузии по сейсмическим и магнитным данным». Труды Ин-та Геофизики АН Грузинской ССР. Т. LI. 1983. Тбилиси: Мецниереба. С. 97-115.
- Шенгелая Г.Ш. Трехмерная гравитационная модель земной коры Кавказа // Советская Геология. 1978, № 12. С. 102-107.
- Шатский Н.С. Геологические формации и осадочные полезные ископаемые. Избранные труды. Т. 3. М.: Наука. 1965. 348 с.
- Швец В.М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 192с.
- Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С., Усенко В.П., Гордиевич В.А., Юханов И.С., Щирица А.С. Грязевой вулканизм и рудообразование. Киев: Наукова Думка. 1971. С. 332.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И., Науменко П.И., Кутний В.А. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка. 1986. 148 с.
- Штебер Э.А. К вопросу о происхождении продуктов извержения грязевых вулканов. Изв. Науч.-техн. об-ва при Екатеринославском горн.и-те, 1913.

- Якубов А.А., Ализаде А.А., Зейналов М.М. и др. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. Атлас. Баку: Изд-во АН Азербайджанской ССР, 1971. 258 с.
- Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А., Бабазаде А.Д., Велиев М.М., Гаджиев Я.А., Гусейнзаде И.Г., Кабулова А.Я., Кастрюлин Н.С., Матанов Ф.А., Мустафаев М.Г., Рахманов Р.Р., Сафарова О.Б., Сеидов А.Г. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: Изд-во «Элм», 1980. 167 с.
- Arana V., Panichi C. Isotopic composition of steam samples from Lanzarote, Canary island // *Geothermics*. 1974. V. 3. P. 142–145.
- Bodvarsson G. Physical characteristics of natural heat resources in Iceland. UN Conference on new sources of energy. Rome, 1961. P. 1-19.
- Bottinga, Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-CO₂-graphite-methane-hydrogen and water vapor // *Geochim. et Cosmochim. acta*. 1969. V. 33. P. 49–64.
- Chen-Feng You, Gieskes J.M. Typhoon Lee et al. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // *Appl. Geochemistry*. 2004. V. 19. P. 695–707.
- Clayton R.N. Oxygen isotopic fractionation between calcium carbonate and water // *J. Chem. Phys.* 1961. vol. 34. P.724–726.
- Clayton R.N., Mayeda T.K. Kinetic isotope effects in oxygen in the laboratory dehydration of magnesian minerals // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. P. 2212–2217.
- Clayton R.N., Friedman I., Graf D.L. et al. The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition // *J. Geophys. Res.* 1966. Vol. 71. N 16. P. 3869-3882.
- Craig H. Isotopic variation in meteoric waters // *Science*. 1961. Vol. 233. P.133-149.
- Craig H. The isotope geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: *Nuclear Geology in Geothermal areas*, Spoleto. 1963. P.17-23.
- Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines // *Science*. 1966. Vol. 154. P. 1544-1548.
- Craig H. Isotopic standards for carbon and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1957. V. 12. № 1/2. P. 133.

- Dählmann A., de Lange G.J. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 212. P. 377–391.
- Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths // *Earth-Sci. Rev.* 58. 2002. P. 247–278.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R.S. Stable Carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1974. V. 38. P. 1147–1164.
- Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. Vol. 63. P. 1023-1038.
- Dubinina A.V., Dubinin E.O. Isotope Composition of Oxygen and Hydrogen in the Black Sea Waters as a Result of the Dynamics of Water Masses // *Oceanology*, 2014. V.54, № 6, pp. 713–729.
- Ferrara G.C., Confiantini R., Pfnichi C. La composizione isotopica della vapore di alcuni di Larderello e della acqua di alcune sorgenti e moffete della Toscana // *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.* 1965. V. 75. no. 2. p. 570–588.
- Fouillac C., Michard G. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics.* 1981. V. 10, P. 55-70.
- Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // *Geothermics.* 1977. V. 5. P. 41–50.
- Fournier R.O., Truesdell A.H. 1973. An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. P. 1255-1275.
- Hamza M.S., Epstein S. Oxygen isotopic fractionation between oxygen of different sites in hydroxyl bearing silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. P. 173-182.
- Heydari E. Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary basins // In “Basin-wide diagenetic patterns: integrated petrologic, geochemical, and hydrologic consid-

- erations (Montañez, I. P., Gregg, J. M., and Shelton, K. L., eds.)”: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publication 57. 1997. P. 53-79.
- Hitchon B., Fridman I. Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin. I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1969. V.33. P. 1321–1349.
- Horibe Y., Kobayakawa H.Y. Deuterium abundance of natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1960. V. 20. No 3/4. 273–283.
- Girard J.P., Savin S.M. Intracrystalline fractionation of oxygen isotopes between hydroxyl and non hydroxyl sites in kaolinite measured by thermal dehydration and partial fluorination // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 469–487.
- Giggenbach W., Sano Y., Wakita H. Isotopic Composition of Helium and CO₂ and CH₄ Contents in Gases Produced along the New Zealand Part of a Convergent Plate Boundary // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, vol. 5, 3427-3455.
- Gu B., Schelske C.L., Hodell D.A. Extreme ¹³C enrichments in a shallow hypereutrophic lake: Implications for carbon cycling // *Limnol. Oceanogr.* 2004. V. 49. P. 1152–1159.
- Kadirov F., Floyd M., Alizadeh A. et al. Kinematics of the eastern Caucasus near Baku, Azerbaijan // *J. Nat. Hazards*. 2012. doi: 10.1007/s11069-012-0199-0.
- Kamenskii I.L., Tolstikhin I.N., Vetrin V.R. Juvenile helium in ancient rocks: I. ³He excess in amphiboles from 2.8 Ga charnockite series: crust-mantle fluid in intracrustal magmatic processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 3115-3122.
- Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins // In: “Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories. 1989. Springer-Verlag New York. P. 99-117.
- Kharaka Y.K., Thordsen J.J. Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins // In “Isotope signatures and sedimentary records (Ed. Clauer N., Chaudhuri S.N.Y.) 1992 (Lecture notes in Earth Science). V. 43. P. 411–466.
- Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Pokrovskii B.G., Polyak B.G. Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus // *Geofluids*. 2010. Vol. 10. P. 486-496.
- Kopf A. Significance of mud volcanism // *Rev. of Geophys.* 2002. V. 40. P. 1-49.

- Loosli H. H., Lehman B. E., Gautschi A., Tolstikhin I. N. Helium isotopes in rocks, minerals, and related groundwaters // In: Proc. 8th Int. Symp. on Water-Rock Interaction (ed. Y. K. Kharaka and O. V. Chudaev). Balkema, Rotterdam, 1995, P. 31-34.
- Marty B., Tolstikhin I.N. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // *Chemical Geology*. 1998. Vol. 145. P. 233-248.
- Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 184–207.
- Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide // *Earth and Planetary Sci. Letters*. 1974. V. 22. P. 169–176.
- Morgan W.J. Convection plumes in the lower mantle // *Nature*. 1971. V. 230. P. 42-43.
- Nagao K., Takaoka N., Matsubayashi O. Isotopic Anomalies of Rare Gases in the Nigorikawa geothermal area, Hokkaido, Japan // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 1979. Vol. 44. No. 1. 3. 82-90.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R. Early diagenesis in reducing fiord Saanich Inlet, British Columbia. 1. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 9. P. 1007–1027.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 5547–5558.
- Philip H., Cisternas A., Gvishiani A., Gorshkov A. The Caucasus: an actual example of the initial stages of continental collision // *Tectonophysics*. 1989. Vol. 161. P. 1-21.
- Pineau F., Javoy M. Carbon isotopes and concentrations in midocean ridge basalts // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1983. V. 46. P. 371–379.
- Pineau F., Javoy M. Strong degassing at ridge crests: The behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14° N, Mid-Atlantic Ridge // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 1994. V. 123. P. 179–198.
- Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Kamenskii I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Northern Caucasus // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64. No. 11. P. 1925-1944.

- Reilinger R., McClusky S., Vernant F. et al. GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111 (B05411). doi: 10.1029/2005JB004051.
- Savin S.M., Epstein B. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // *Geochem. Cosmochim. Acta.* 1970. Vol. 34. P. 25-42.
- Sheppard, S.M.F., Gilg, H.A. Stable isotope geochemistry of clay minerals // *Clay Minerals.* 1996. V. 31. P. 1-24.
- Sheppard S.M.F. Characterization and isotope variations in natural water // *Rev. in Mineral.* 1986. V. 16. P. 165–183.
- Taylor B.E. Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, and S // *Rev. Mineral.* 1986. V. 16. P. 185–226.
- Tolstikhin, I.N., Kamensky, I.L., Forjaz, V, Polyak, B.G., Kononov, V.I., and Kudryavtsev, D.I., 1991. Helium isotopes in gases of Sao Miguel Island, the Azores plateau // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, №9 P. 137-147.
- Tolstikhin I. N., Lehmann B. E., Loosli H. H., and Gautschi A. Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground-waters: A case study in northern Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60, 1497–1514.
- Wasserburg G. J., Mazor E., Zartman R. E. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases // In “*Earth Science and Meteorites* (Eds. Geiss J., Goldberg E.D.)” Amsterdam: Elsevier, 1963. P. 219–227.

Приложение 1. Координаты пунктов опробования

1	№ обр,	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв,)	координаты	
			4	5
1	2	3	4	5
№ на рис.2.1.2				
Керченско-Таманская провинция				
1	14-1/09	гв. Семигорский	44,901	37,598
1	14-2/09	гв. Семигорский	44,901	37,598
1	14-3/09	гв. Семигорский	44,901	37,598
2	2/09БГ	гв. Гладковский	45,006	37,724
2	2-1/09	гв. Гладковский	45,006	37,724
2	2-4/09	гв. Гладковский	45,006	37,724
2	2-8/09	гв. Гладковский	45,006	37,724
2	2-12/09	гв. Гладковский	45,006	37,724
2	2-13/09	гв. Гладковский	45,006	37,724
3	3-1/09 БГ	гв. Шуго	45,070	37,61
3	3-31/09	гв. Шуго	45,070	37,61
4	15/09	гв. Восток	45,028	37,586
5	4-1/09	гв. Бугазский	45,119	36,898
5	4-2/09	гв. Бугазский	45,119	36,898
5	4-3/09	гв. Бугазский	45,119	36,898
6	5/09	гв. Поливадина	45,130	36,921
7	1/09	гв. Карабетова гора	45,202	36,783
8	6-1/09	гв. Шапурский	45,269	36,963
8	6-2/09	гв. Шапурский	45,269	36,963
8	6-3/09	гв. Шапурский	45,269	36,963
8	6-4/09	гв. Шапурский	45,269	36,963
8	6-5/09	гв. Шапурский	45,269	36,963
9	7/09	гв. Южно-нефтяной	45,189	37,184
10	8/09	гв. Северно-нефтяной	45,250	37,217
12	17/09	гв. Центральные(восточные) Цимбалы	45,309	37,039
12	17-1/09	гв. Центральные(восточные) Цимбалы	45,309	37,039
13	16/09	гв. Западные Цимбалы	45,317	37,067
14	13-1/09	гв. Кучугурский	45,432	36,923
14	13-2/09	гв. Кучугурский	45,432	36,923
15	12/09	гв. Чушка	45,354	36,714
15	12-1/09	гв. Чушка	45,354	36,714
19	9-1/09	гв. Гнилая	45,252	37,439
19	9-2/09БГ	гв. Гнилая, центр, с-за около озера	45,252	37,439
19	9-3/09	гв. Гнилая, южная группа	45,252	37,439
21	11/09 БГ	гв. Сопка	45,325	37,171
Нефтепроявления				
		Зыбза скв, Нг-развед, поле	44,817	38,500
		Самурская скв, Нг-развед, поле	44,150	39,817
Поверхностные водоемы				
в2	8р/09	р,Казачий Ерик, протока р,Кубань	45,231	37,288
в3	10р/09	озеро на гв Миска	45,276	37,386
в4	12/09 БГ	Лиман, рядом с гв Чушка	45,354	36,714
в5	12р/09	Лиман, рядом с гв Чушка	45,354	36,714
в6	16/09р	Озеро на гв Западные Цымбалы	45,317	37,067

Приложение 1. Продолжение

1	№ обр,	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	координаты	
			N, °	E, °
2	3	4	5	5
№ на Южно-Каспийская провинция				
<i>Прикаспийская область</i>				
37	29/10	гв. Хыдырзынды (Зорат)	41,003	49,198
47	18/12	гв. Кайнарджа	41,155	48,984
68		гв. Абиha	-	-
<i>Апшеронская область</i>				
3	3/10	гв. Учтепе	40,462	49,574
12	10/10	гв. Пельпеля-Карадаг	40,258	49,551
21	17/10	гв. Шорбулаг	40,352	49,559
23	19/10	гв. Давабойну	40,382	49,584
30	25/10	гв. Отман-Боздаг	40,240	49,507
42	34/10	гв. Чегалдаг	40,493	49,703
<i>Шемахино-Гобустанская область</i>				
1	1/10	гв. Пирекяшкюль сев, группа	40,481	49,448
2	2/10	гв. Пирекяшкюль южн, группа	40,466	49,470
4	4-1/10	гв. Дашгиль	39,996	49,406
5	4-2/10	гв. Дашгиль, центральное соп. поле	39,996	49,403
6	5/10	гв. Бахар	39,999	49,474
7	5-1/10	гв. Бахар, северная группа	40,001	49,470
8	6/10	гв. Сарыбога, зап, группа	39,970	49,347
9	7/10	гв. Готурдаг	39,974	49,360
10	8/10	гв. Айрантекян	39,995	49,309
22	18/10	гв. Шахигая	40,313	49,437
24	20/10	гв. Галендарахтарма	40,251	49,245
25	21/10	гв. Нардаран-ахтарма Восточная	40,353	49,181
26	22-1/10	гв. Демирчи (коричневая пульпа)	40,828	48,586
27	22-2/10	гв. Демирчи (серая пульпа)	40,828	48,586
28	23/10	гв. Малый Мерезе	40,510	49,032
31	26/10	гв. Чеилдаг	40,299	49,254
32	26-1/10	гв. Чеилдаг, северная группа	40,299	49,254
33	26-2/10	гв. Чеилдаг, западная группа	40,299	49,254
34	26-3/10	гв. Чеилдаг, южная группа	40,299	49,254
38	30/10	гв. Гылыч	40,186	49,240
39	31/10	гв. Агдамская группа	40,206	49,210
40	32/10	гв. Арзани	40,181	49,190
41	33/10	гв. Шекихан	40,221	49,162
48	1/12	гв. Каламадын, западная группа	40,251	48,842
49	2/12	гв. Инчабель Северный	40,306	48,810
50	9/12	гв. Шихзаирли	40,480	49,032
45	10/12	гв. Астраханка Северная	40,810	48,706
51	12/12	гв. Кырлых	40,174	48,963
52	13/12	гв. Малый Харамы	40,088	48,954
53	15/12	гв. Гушчу	40,435	48,740
54	16/12	гв. Матраса	40,609	48,566
55	19/12	гв. Дашмардан (верхняя сальза)	40,219	49,041
55	19/1-12	гв. Дашмардан (нижняя сальза)	40,219	49,046

Приложение 1. Окончание

1	№ обр,	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	координаты	
			N,°	E,°
2	3	4	5	
56	20/12	гв. Баскал	40,744	48,439
57	21/12	гв. Вейс	40,549	49,301
58	1-13	гв. Меликчобан	40,525	48,700
59	2-13	гв. Келакхана	40,588	48,010
60	4-13	гв. Чархан	40,525	48,018
<i>Прикуринская область</i>				
11	9/10	гв. Хыдырлы	39,861	49,296
13	11/10	гв. Дуровдаг	39,512	49,108
14	12/10	гв. Дуздаг, небольшая сальза	39,382	49,146
15	12-1/10	гв. Дуздаг, центральная сальза	-	-
16	13/10	гв. Нефтечала Южная	39,315	49,184
18	14/10	гв. Малый Мишовдаг	39,947	49,078
19	15/10	гв. Большой Мишовдаг	39,953	49,052
20	16/10	гв. Яндере	39,884	48,950
29	24/10	гв. Калмаз	39,921	49,265
35	27/10	гв. Ахтарма-Пашалы	40,196	48,871
36	28/10	гв. Заахтарма	40,239	48,849
43	35/10	гв. Бяндован	39,704	49,412
66	14/12	гв. Большой Харамы (центр вулкана)	40,190	48,904
66	14-2/12	гв. Большой Харамы (восточная группа)	40,190	48,904
<i>Поверхностные воды</i>				
p1	p1/10	р. Кура в р-не с. Гареманлы	39,794	49,025
p3	p3/10	пресный родник в р-не гв. Демирчи	40,818	48,571
p4	p4/10	река. р-не гв. Демирчи (22/10)	40,805	48,580
p5	p5/10	водоводный канал из р. Самур	40,884	49,339
p6	p6/10	водохранилище в г. Баку	40,491	49,700
p7	p7/10	Каспийское море, у берега, заповедник	39,712	49,412
<i>Нефтепроявления</i>				
67	8/12	с. Джанги. нефтепроявление	40,506	49,207
	17/12	Зорат. скв.	40,951	49,292
	3/12	Тертер. скв. 203. 2017 м.	40,351	46,917
	4/12	Тертер. скв. 24. 2400 м.	40,372	47,080
	5/12	оз. Агджоль. скв. 2М. 1450 м.	39,982	47,572
	6/12	Худат. скв. 116. 3066 м. (2603-2877)	41,545	48,726
	7/12	Хачмас. скв. 128. 1800 м. (1420-1667)	41,516	48,767
	11/12	ист. Чоган	40,728	48,541
	13-1/10	нефтяная скв. гв. Нефтечала Южная	39,318	49,187
<i>Средне-Куринская провинция</i>				
№ на рис. 2.1.6				
1		гв. Ахтала	41,717	45,417
2		гв. Пховели	41,640	45,824
3		ист. Пховели	41,637	45,830
4		гв. Кила-Купра	41,633	45,717
6		гв. Байда. центральный грифон	41,517	45,767
5		гв. Полпой-Теби	41,400	45,880
7		гв. Тюльки-Тапа	41,350	46,030
8		Земо-Мачхаани скв.	41,360	45,950

Приложение 2. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	16	22
14	Кучугурский гв.	1994	1/94		7		13,50	4,44	4,47	4,18	156,2	62,4	60,8	80,2			21,00				1
14	Кучугурский гв.	2001	57/01		7,2		26,37	1,37	7,95	7,50	8083,6	27,4	826,9	611,2	160,3	0,57	4,62	66,22	0,66	120	1
14	Кучугурский гв.	2009	13-1/09		6,98		16,05	3,78	4,96	4,81	1462,1	29,6	115,9	173,1	164,8		12,75	39,1	1,02	127	2
15	Чушка гв.	2001	58/01		7,6		11,17	3,72	3,66	3,66	37,9	27,9	34,0	34,1	46,1	0,40	5,46	48,87	0,61	75	1
15	Чушка гв.	2009	12/09	17,8	7,82	-120	11,63	3,05	4,26	4,12	8,4	30,9	33,3	30,5	37,1		6,09	43,7	1,07	97	2
15	Чушка гв.	2009	12-1/09	18,2	7,81	-80	10,96	3,90	3,26	3,60		25,3	35,6	34,5	46,3		8,82	35,0	0,84	93	2
18	Синяя Балка гв.	1968			8,70		13,50	4,71	4,23	4,46		24,0	18,0	10,0	75,0			59,30		71	3
18	Синяя Балка гв.	1994	14/94		9,5		12,20	3,60	4,40	4,13	12,3	53,5	17,0	36,1			36,0				1
18	Синяя Балка гв.	2001	60/01		8,8		10,74	2,68	3,91	3,89	214,2	24,9	7,3	10,0	26,7	0,28	1,67	29,74	0,15	131	1
18	Фонталовский гв.	2001	59/01		7,1		28,40	1,36	16,12	10,53	9,9	93,0	160,5	130,3	43,2	0,28	5,17	109,5	3,12	147	1
19	Гнилая гв.	1968			8,00		12,90	5,02	4,15	4,34			85,0	66,0	98,0			69,70		59	3
19	Гнилая гв.	1994	3/94		8,75		12,50	1,80	6,03	4,44	20,5	20,7	48,6	152,0			8,00				1
19	Гнилая гв.	2001	63/01		9,5		13,55	2,47	6,00	5,02	36,2	5,2	15,8	10,0							1
19	Гнилая гв., центр, сальза	2009	9-2/09БГ		8,79		13,10	2,44	5,82	4,60	24,0	5,8	13,3	4,6	119,8		2,74	55,7	0,11	104	2
19	Гнилая гв., южная группа	2009	9-3/09		8,66		13,12	2,56	5,53	4,75	48,3	6,1	5,8	3,3	120,2	0,43	4,39	58,7	0,12	94	2
20	Миска гв.	1994	15/94		8,36		17,80	1,59	9,04	6,50	471,0	47,6	145,0	4,6			6,00				1
20	Миска гв.	2001	62/01		7,8		12,09	2,39	5,29	4,30	46,1	14,0	31,6	22,0	30,8	0,18	5,07	61,45	0,22	86	1
21	Сопка гв.	2001	61/01							0,00					274,7	0,26	9,02	42,46	0,95		1
21	Сопка гв.	2009	11/09 БГ	25,5	8,84	-140	9,59	1,83	3,05	2,90	1200,6	12,8	10,9	9,7	152,9	0,10	2,98	16,8	0,20	182	2
22	Голубицкий гв.	1994	2/94		7,9		12,70	1,23	6,88	4,13	20,5	101,5	203,0	110,5			22,50				1
23	Киевский гв.	1994	12/94		7,85		7,30	2,51	4,51	0,00	19,2		146,0	76,2							1
<i>Керченский полуостров</i>																					
24а	Булганакский гв. (Сопка Андрусова)	1968			9		17,7	5,45	5,89	5,96	375,0	12,0	36,0	12,0	915,0			59,90		98	3
24б	Булганакский гв. (Центральная оз.)	1968			8		13,3	5,43	3,51	4,14	11,0	56,0	35,0	79,0	474,0						3
24в	Булганакский гв. (Ольденбургского)	1968			9		12,4	5,27	3,10	3,89	13,0	40,0	33,0	24,0	409,0			27,20		114	3
25	Владиславский гв.	1968			8		11,8	2,02	5,48	4,17		15,0	41,0	48,0	21,2			57,60		95	3
26	Насырский гв.	1968			8		13,7	2,72	6,09	4,77		18,0	71,0	55,0	20,0			85,60		71	3
27	Тарханский гв.	1968			7,8		13,7	4,74	4,37	4,20		104,0	61,0	210,0	440,0			30,40		144	3
28	Еникальский гв.	1968			8		11	6,01	1,61	3,20	38,0	22,0	43,0	26,0	298,0			33,60		48	3
<i>Поверхностные водоемы</i>																					
1в	р.Казачий Ерик, протока р.Кубань	2009	8р/09					0,049	0,03								0,00				2
2в	озеро на в.Миска	2009	10р/09		7,72		4,34	0,004	0,62	0,79	1959,1	13,27	162,5	127,64	2,229		1,56	3,4	0,08	185	2
3в	Лиман, рядом с гв.Чушка	2009	12/09 БГ				11,44	0,220	11,22												2
4в	Лиман, рядом с гв.Чушка	2009	12р/09	27,6																	2
5в	Озеро на гв.Западные Цымбалы	2009	16/09р				2,82	0,512	2,31												2
№ на рис.2.1.3 <i>Южно-Каспийская провинция</i>																					
<i>Прикаспийская область</i>																					
37	гв. Зарат (Хыдырзынды-2)	2010	29/10	13,1	7,42	-45	35,3	2,04	21,56	10,92	14,3	186,4	123	123	113		6,6	86,4	14,08	249	2
47	гв. Кайнарджа	2012	18-12	17,4	6,69	-35	63,8	0,89	37,59	23,22		94,9	655	813	15	0,51	2,7	163	3,61	231	2
<i>Апшеронская область</i>																					
3	гв. Учтепе	2010	3/10	18,9	7,77	-65	10,7	5,06	2,41	2,92	10,1	8,3	28,3	15,3	194	0,044	6,8	11,7	0,69	206	2
12	гв. Пельпеля-Гарадаг	2010	10/10		8,65		20,5	5,80	7,66	6,56	59,7	7,8	66,9	18,8	297,8	0,07	2,0	47,0	0,59	163	2

Приложение 2. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	16	22
21	гв. Шорбулаг	2010	17/10	14,2	7,82	-110	13,2	1,37	5,82	4,38	961,9	15,8	75,3	107	90,6	0,045	3,5	48,3	0,36	120	2
23	гв. Давабойну	2010	19/10	15,6	7,65	-175	19,4	1,36	10,78	6,73	13,5	25,3	215	94,0	74,9		7,6	53,9	1,30	200	2
42	гв. Чегалдаг	2010	34/10	13,7	8,27	-70	9,6	2,53	3,17	2,98	7,7	11,1	11,5	8,5	104	0,037	4,0	21,3	0,38	149	2
<i>Шемахино-Гобустанская область</i>																					
1	гв. Пирекяшкюль сев. группа	2010	1/10	15,0	8,00	-265	18,7	8,10	3,98	5,67	454,5	20,9	81,3	13,0	79,8	0,038	6,1	22,2	0,87	179	2
2	гв. Пирекяшкюль южн. группа	2010	2/10	16,0	8,00	-175	13,2	6,07	2,46	3,80	13,4	13,3	37,3	6,3	97	0,039	10,2	15,9	0,77	154	2
4	гв. Дашгиль, сопочное поле	2010	4-1/10	19,0	7,45		24,0	0,49	12,74	7,50	9,3	17,2	362	217	59,4		4,5	69,7	0,46	183	2
5	гв. Дашгиль, крупная сальза (озеро)	2010	4-2/10	19,6	7,49	-20	38,2	1,76	15,89	11,70	3168,1	24,0	352	83,2	183		4,5	94,7	1,17	168	2
6	гв. Бахар	2010	5/10	20,0	7,84	-150	14,7	2,47	6,07	4,83	29,3	10,8	14,0	13,2	86,4	0,089	4,4	37,7	0,41	161	2
6	гв. Бахар, северная группа	1968			8,8		32	1,08	18,05	11,96	15	22	73	14	200			91,2		198	3
7	гв. Бахар, северн. группа	2010	5-1/10	19,0	7,92		34,7	2,50	16,89	11,78	466,0	18,4	159	18,2	180		3,2	93,6	0,24	180	2
8	гв. Сары-Бога	1971			7,5		13,9	4,91	4,255	4,58	9		5	6	60			40,4		105	3
8	гв. Сарыбога, зап. группа	2010	6/10	18,5	7,88	-220	14,5	1,40	7,55	5,27	5,1	9,7	65,3	25,0	79,8		5,8	59,2	0,39	128	2
9	гв. Готурдаг	2010	7/10	19,6	7,58		18,4	4,15	6,48	5,55	84,7	15,4	111	31,7	62,0		6,8	59,2	0,90	109	2
10	гв. Айрантекан	2010	8/10	17,5	7,58	-220	18,1	3,23	7,47	5,91	236,4	11,8	120	29,0	62,1		5,8	63,5	0,49	118	2
22	гв. Шахигая	2010	18/10	14,7	7,60	-205	34,0	0,57	15,37	9,41	553,0	9,3	392	244	98,1	0,07	4,6	78,5	0,21	196	2
24	гв. Галендарактарма	2010	20/10	13,9	7,99	-205	15,2	7,02	2,49	4,23	72,2	7,1	25,4	6,3	94,3	0,029	4,2	27,9	0,78	89	2
25	гв. Нардаран-актарма Восточная	2010	21/10	13,0	7,52	-215	16,3	5,30	4,26	4,86	650,1	15,3	80,3	43,7	258	0,076	7,8	32,7	0,67	130	2
26	гв. Демирчи (коричневая пульпа)	2010	22-1/10	10,0	8,02	-45	8,6	3,97	1,41	2,38	67,0	9,4	22,8	9,2	374	0,13	4,7	9,3	2,00	152	2
27	гв. Демирчи (серая пульпа)	2010	22-2/10	9,0	7,60	-95	8,6	4,24	1,27	2,36	3,4	17,9	18,1	13,8	371	0,13	5,6	8,9	2,78	142	2
28	гв. Малый Мерезе	2010	23/10	11,1	7,98	-185	10,0	3,08	3,27	3,23	59,6	8,8	31,8	11,3	149	0,036	4,9	23,0	0,26	142	2
31	гв. Чеилдаг	2010	26/10	16,1	8,46	-235	13,4	5,72	3,08	4,03	31,7	18,1	59,1	10,6	133	0,039	4,8	22,9	1,68	134	2
32	гв. Чеилдаг, северная группа	2010	26-1/10	15,4	8,12	-295	12,5	6,01	1,91	3,35	2,5	18,0	65,2	14,1	109	0,041	2,6	23,6	0,98	81	2
33	гв. Чеилдаг, западная группа	2010	26-2/10	14,5	7,82	-180	10,6	4,15	2,31	3,01	68,8	10,8	32,7	9,5	113	0,041	6,4	17,8	0,96	130	2
34	гв. Чеилдаг, южная группа	2010	26-3/10	14,8	7,82	-215	11,8	4,54	3,07	3,62	45,7	28,0	37,9	18,3	65,3	0,024	6,8	30,0	1,88	102	2
38	гв. Гылыч	2010	30/10	15,9	7,48	-218	17,5	5,26	5,78	5,45	6,4	39,6	108	49,8	91,0		10,8	45,8	2,58	126	2
39	гв. Агдамская группа	2010	31/10	14,8	8,10	-220	22,9	5,14	8,02	6,97	187,4	24,5	113	15,8	477,0	0,11	5,0	76,3	0,17	105	2
40	гв. Арзани	2010	32/10	16,8	7,66	-175	15,7	5,73	4,22	4,74	8,6	33,0	64,6	19,8	127	0,031	14,7	41,9	2,19	101	2
41	гв. Шекихан	2010	33/10	14,4	8,00	-175	9,9	3,72	2,54	2,97	128,1	21,0	43,5	42,3	128	0,042	4,7	20,6	0,55	123	2
48	гв. Каламадын, западная группа	2012	1-12	18,5	8,05	-115	13,9	1,15	7,17	4,91	21,1	12,0	82	19,0	155	0,085	2,9	66,0	0,07	109	2
49	гв. Инчабель	1971			8,5		12,9	2,62	5,354	4,64	143		6	4	75			36,2		148	3
49	гв. Инчабель Северный	2012	2-12	18	7,37	-40	16,8	0,85	8,92	5,84	3,1	24,4	64	112	57	0,11	8,2	69,4	0,48	129	2
49	гв. Инчабель Северный	2013	3-13		8,5		15,0	2,07	5,74	4,56	734,4	22,3	132	25,0	41	0,16	4,4	42,7	0,07	134	2
50	гв. Шихзаирли	2012	9-12	14	7,99	-39	8,8	3,26	1,31	2,33	628,7	12,0	20	9,5	111	0,059	6,0	17,8	0,28	74	2
50	гв. Шихзаирли	2013	5-13		8,1		8,6	4,17	1,31	2,38	27,5	11,0	15	13,1	126	0,15	4,9	13,4	1,52	98	2
45	гв. Астраханка Северная	2012	10-12	12,6	8,02	-90	9,0	4,92	0,70	2,29	2,5	17,1	4,6	2,0	312	0,17	6,5	8,3	0,49	84	2
51	гв. Кырлых	2012	12-12	20,8	7,88	-120	26,2	1,74	14,97	10,00	2,7	8,7	174	15,4	62	0,22	5,5	69,3	0,39	216	2
52	гв. Малый Харамы	2012	13-12	18,5	7,58	-96	25,1	0,85	14,38	9,43	2,7	25,6	68	59,6	63	0,28	3,7	74,1	0,27	194	2
53	гв. Гушчу	2012	15-12	18,3	7,46	-75	20,4	0,99	10,74	7,06	7,5	36,9	90	74,1	28	0,40	4,6	69,3	1,21	155	2
54	гв. Матраса	2012	16-12	23,8	7,56	-95	24,0	5,63	10,28	8,47	5,3	34,0	139	27,1	29	0,27	7,2	99,6	1,99	103	2
55	гв. Дашмардан (верхняя сальза)	2012	19-12		7,76		11,9	2,70	3,28	3,30	463,4	15,0	21	21,3	106	0,066	10,0	31,6	0,63	104	2
55	гв. Дашмардан (нижняя сальза)	2012	19-1-12	17,5	7,35		11,8	2,65	4,16	3,72	378,5	13,6	42	62,4	76	0,094	9,5	50,6	0,37	82	2

Приложение 2. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	16	22
56	гв. Баскал (северная группа сальз)	2012	20-12	17,4	7,63	-75	7,6	0,40	2,09	1,67	508,9	11,8	15,1	31,9	47,8	0,065	5,3	11,5	0,67	181	2
57	гв. Вейс	2012	21-12	20,9	7,96	15	11,5	5,82	1,53	3,17	103,6	21,0	22	14,3	184	0,17	11,8	11,5	0,46	133	2
58	гв. Меликчобан	2013	1-13		8,2		6,7	0,71	3,49	2,50	31,1	11,1	9	18,6	115	0,36	4,7	22,6	0,25	155	2
59	гв. Келахана	2013	2-13		8,1		12,7	4,92	2,27	3,17	6,9	31,2	63	19,2	45	0,17	9,3	46,8	1,55	48	2
60	гв. Чархан	2013	4-13		7,8		17,7	2,99	7,35	5,25	5,4	46,2	251	125,7	55	0,22	21,1	67,9	1,37	108	2
62	гв. Западный Штейтаунд	1971			8		13,4	6,53	2,411	4,11	74	36	39	20	179,6			26,6		91	3
63	гв. Сюнди	1971			7,4		9,3	2,93	2,588	3,22	1		4	4	250			27,1		95	3
46	гв. Чеилахтарма	1971			9,0		36,5	12,7	8,865	12	1243	36	124	8	448			90,6		98	3
64	гв. Уталыги	1968			8		17,8	3,5	7,957	6,16		12	144	38	66,7			39,2		203	3
65	гв. Солахай	1971			8,5		16,8	3,98	6,915	5,84	9	20	61	18	119			66,6		104	3
<i>Прикуринская область</i>																					
11	гв. Хыдырлы	1968			6,8		82,0	0,18	50,47	24,00	15	32	1169	5739	44,4			163,2		309	3
11	гв. Хыдырлы	2010	9/10	17,9	7,47	-220	28,3	0,11	16,17	8,78	9,0	15,6	259	1085	81,2		2,7	63,9	0,19	253	2
13	гв. Дуровдаг	2010	11/10	19,9	7,89	-205	37,1	1,36	19,92	13,23	13,0	16,2	84,0	20,3	139		4,0	71,9	0,03	277	2
14	гв. Дуздаг, изливающая воду небольшо	2010	12/10	20,3	7,61		47,3	1,10	20,40	13,21	3,3	18,2	170	82,1	167		6,4	77,5	0,12	263	2
15	гв. Дуздаг, центральная сальза (возм	2010	12-1/10		7,41		25,6	1,13	12,81	8,59	6,6	15,2	41	43,0	102		9,4	46,6	0,17	275	2
16	гв. Нефтечала Южная	2010	13/10	19,0	6,51	-145	84,3	0,41	46,07	24,29	12,6	73,5	981	3326	64,3		14,6	124	1,20	370	2
18	гв. Мал. Мишовдаг	1968			8		18,2	1,51	9,712	6,59	27	26	135	43	70			48		202	3
18	гв. Малый Мишовдаг	2010	14/10	17,5	7,46	-155	20,3	3,25	8,30	6,28		22,3	145	36,1	45,9		6,3	43,4	0,59	191	2
19	гв. Большой Мишовдаг	2010	15/10	16,0	7,60	-155	14,6	2,14	6,48	4,79	6,1	16,6	92,3	31,2	57,0		4,2	30,9	0,16	210	2
20	гв. Яндере	2010	16/10	17,5	7,69		12,2	1,02	5,99	4,05		10,2	86,0	43,1	73,7	0,028	5,9	32,2	0,13	186	2
29	гв. Калмаз	2010	24/10	16,0	7,97	-210	16,6	2,26	7,61	5,62	26,0	11,6	66,7	37,0	123,6		6,7	34,4	0,49	222	2
35	гв. Ахтарма-Пашалы	2010	27/10	15,5	7,29	-175	16,8	3,54	6,62	4,78		18,0	359,5	133,2	59,8	0,027	18,4	52,4	0,66	126	2
43	гв. Бяндован	2010	35/10	15,5	7,76	-135	25,1	1,25	11,10	7,42		19,5	78,4	72,7	98,7		4,6	47,5	0,54	234	2
66	гв. Бол. Харамы	1971			8,5		26,7	5,22	12,06	8,86	6	40	468	18	104,8			109,2		110	3
66	гв. Большой Харамы (центр вулкана)	2012	14-12	18,7	8	-135	18,4	2,11	8,68	6,32	3,7	13,2	41	11,1	79	0,43	5,3	54,2	0,10	160	2
66	гв. Большой Харамы (восточ. группа)	2012	14-2-12		8,09		24,3	3,43	9,55	7,40	17,5	13,5	38	5,0	134	0,18	4,5	58,8	0,06	162	2
	гв. Гора Заячья	1968			9		36,0	0,39	21,66	13,05	36	40	346	429	164,2			100		217	3
<i>Нефтепроявления</i>																					
67	с.Джанги, нефтепроявление	2012	8-12		7,58		10,6	4,06	2,61	3,03	23,2	29,4	81	25,5	7	0,062	9,8	84,4	0,75	31	2
17	Нефтечала, скв.	2010	13-1/10	22,6			40,4	0,12	24,60	13,71	8,0	40,1	465	1195	78		11,3	80,8	0,61	304	2
№ на рис.2.1.6 <i>Средне-Куринская провинция</i>																					
1	гв. Ахтала, г. Гурджаани	1994	09/97	20	9,1		19,75	2,00	9,58	6,07	23,80	131,0	89,48	31,46	114,7		2,84		4,65		4
2	гв. Пховели	1971	1971		8		43,2	0,96	25,53	16,1	7	48	189	369	49,4		0,51	143,8		178	3
2	гв. Пховели	1994	02/97	12	7		32,37	1,27	18,69	12,48	6,10	50,02	255,6	361,37	38,63		0,71		3,25		4
4	гв. Кила-Купра	1994	03/97	18,5	7,4		30,48	0,69	18,07	9,97	2,90	35,73	296,1	418,66	19,85		0,71		1,17		4
6	гв. Байда	1994	07/97		8,6		8,60	2,88	0,01	5,23	383,00	5,26	30,10	7,24	61,81		4,16		0,45		4
5	гв. Полпой-Теби	1971	1971		8,5		18,4	6,8	5,248	5,95	62	32	75	60	76,4		1,25	62,3		84	3
3	Пховели ист.	1994	01/97	12	7,1		10,73	0,23	6,52	2,36	4,10		151,0	1122	0,48			0,05			4

¹⁾ 1 - Лаврушин и др., 2012; 2 - Эта работа; 3 - Лагунова, Гемл, 1978; 4 - Лаврушин и др., 2005.

Приложение 3. Химический состав газов грязевых вулканов Кавказского региона (частные значения)

1	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	2	Год отбора пробы	№ обр.	Концентрации газов, % об.							Сумма	Ист-к свед. ¹⁾
					3	4	5	6	7	8	9		
№ на рис.2.1.2 Керченско-Таманская провинция													
<i>Таманский полуостров</i>													
1	гв. Семигорский	1966-1967			89,2	10,00	0,80			0,014	0,045	100,0	1
1	гв. Семигорский	1994	11/94		94,8		1,62	0,00006	0,16	0,0872	0,0272	96,7	2
1	гв. Семигорский	2001	47/01		92,29	6,87	0,84	<0,0002	0,001	0,141		100,1	2
1	гв. Семигорский	2009	14-1/09		78,70	17,4	0,76	0,0014	0,024	9,42E-03		96,9	3
1	гв. Семигорский	2009	14-3/09		88,06	8,0	1,00	0,0021	0,021	1,47E-02		97,1	3
2	гв. Гладковский	1966-1967			96,00	0,4	3,70			0,1000	0,0360	100,2	4
2	гв. Гладковский	1967			95,80	0,5	3,60			0,1630	0,0430	100,1	4
2	гв. Гладковский	1994	11/94		94,20		4,64	0,0001	0,160	0,0872	0,0272	99,1	2
2	гв. Гладковский	2001	48/01		95,83	1,24	2,93	<0,0002	0,004	0,141		100,1	2
2	гв. Гладковский	2009	2/09БГ		91,50	1,7	3,33	0,0030	0,018	8,50E-02		96,6	3
3	гв. Шуго	1966			93,30	5,6	0,50			3,00E-03	2,50E-02	99,4	6
3	гв. Шуго	1966-1967			85,50	14,1	0,40			7,00E-03	1,30E-02	100,0	4
3	гв. Шуго	1994	13/94		89,50	8,5	0,92	0,0001	0,095	2,25E-03	8,61E-03	99,0	2
3	гв. Шуго	2001	49/01		94,07	5,45	0,48	0,047	0,001	0,0032		100,1	2
3	гв. Шуго	2009	3-1/09 БГ		91,24	4,5	1,49		0,023	3,14E-03		97,3	3
	Скв. у подножья гв. Шуго	1966-1967			98,9	0,3	0,6			0,002	0,007		7
4	гв. Восток	2001	50/01		91,11	8,15	0,74	<0,0002	0,001	0,036		100,0	2
4	гв. Восток	2009	15/09		89,53	6,9	0,83	0,0044	0,018	2,17E-02		97,3	3
5	гв. Бугазский	2001	51/01		93,88	5,45	0,67	<0,0002	0,001	0,036		100,0	2
5	гв. Бугазский	2009	4-1/09		89,61	6,4	0,96	0,0020	0,031	3,74E-03		97,0	3
6	гв. Поливадина	1994	5/94		85,80	13,1	0,73	0,0009	0,099	1,65E-03	1,06E-02	99,7	2
6	гв. Поливадина	2001	52/01		87,59	11,89	0,52	0,0003	0,001	0,0015		100,0	2
6	гв. Поливадина	2009	5/09		79,56	15,9	0,95	0,0007	0,020	9,76E-04		96,4	3
7	гв. Карабетова гора	1966-1967			83,8	9,3	5,4		1,5	0,003	0,008	100,0	4
7	гв. Карабетова гора	1967			61,1	37	1,9		0	0,003	0,026	100,0	6
7	гв. Карабетова гора	1994	25/94		77,5	20,9	0,91	0,0009	0,034	0,1520	0,1520	99,6	2
7	гв. Карабетова гора	2001	53-1/01		81,79	17,68	0,53	<0,0002	0,001	0,0017		100,0	2
7	гв. Карабетова гора	2009	1/09		73,40	22,0	1,60		0,038	0,0038		97,1	3
8	гв. Шапурский	1994	17/94		92,00	6,7	0,08	0,0009	0,061	7,70E-04	4,15E-02	98,8	2
8	гв. Шапурский	2001	54/01		95,31	4,20	0,49	<0,0002	0,001	0,0009		100,0	2
8	гв. Шапурский	2009	6-5/09		91,92	4,8	0,80		0,022	1,15E-03		97,5	3
9	гв. Южный Нефтяной	2001	55/01		93,39	6,13	0,48	0,0017	0,001	0,00071		100,0	2
9	гв. Южный Нефтяной	2009	7/09		82,43	5,3	0,71		0,065	2,51E-03		88,5	3
10	гв. Северно-нефтяной	2009	8/09		85,69	7,2	1,36	0,0012	0,066	8,58E-04		94,3	3

Приложение 3. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
12	гв. Цимбалы (центральные)	2001	56/01	95,44	1,59	2,82	0,0002	0,15	0,0068		100,0	2
12	гв. Центральные(восточные) Цимбалы	2009	17/09	94,66	1,8	0,95	0,0017	0,030	4,58E-03		97,4	3
13	гв. Западные Цимбалы	2009	16/09	91,16	4,1	1,78		0,039	3,60E-03		97,1	3
14	гв. Кучугурский	1966-1967		79,00	20,8	0,20			1,00E-03	2,70E-02	100,0	1
14	гв. Кучугурский	1994	1/94	69,90	29,2	0,74	0,0001	0,095	3,05E-04	7,70E-03	99,9	2
14	гв. Кучугурский	2001	57/01	87,68	7,40	4,91	0,045	0,013	0,0024	0,008768	100,1	2
14	гв. Кучугурский	2009	13-1/09	79,07	16,9	0,79	0,0000	0,016	1,56E-03		96,8	3
14	гв. Кучугурский	2009	13-2/09	83,14	9,9	4,09	0,0000	0,014	2,08E-03		97,2	3
15	гв. Чушка	2001	58/01	96,23	3,04	0,73	<0,0002	0,001	0,0054		100,0	2
15	гв. Чушка	2009	12/09	92,45	3,7	1,68	0,0037	0,024	3,93E-03		97,8	3
15	гв. Чушка	2009	12-1/09	87,45	5,3	4,83	0,0014	0,017	1,73E-03		97,6	3
17	гв. Фонталовский	2001	59/01	94,66	4,87	0,47	0,0038	0,001			100,0	2
18	гв. Синяя балка	1994	2/94	91,80		1,67	0,0090	0,190	1,37E-03	1,22E-02	93,7	2
18	гв. Синяя балка	2001	60/01	97,09	2,34	0,57	0,0009	0,001	0,0035		100,0	2
19	гв. Гнилая	1994	3/94	92,6		1,47		0,088	0,004	0,0193	94,2	2
19	гв. Гнилая	1967-1968		98,2	0,9	0,9			0,001	0,006	100,0	7
19	гв. Гнилая	2001	63/01	98,36	0,87	0,78	0,00016	0,001	0,0062		100,0	2
19	гв. Гнилая, центр, сальза рядом с озером	2009	9-2/09БГ	95,32	0,8	1,08	0,0040	0,027	3,34E-03		97,2	3
19	гв. Гнилая, южная группа	2009	9-3/09	96,27	0,5	1,02	0,0018	0,046	3,20E-03		97,8	3
20	гв. Миска	2001	62/01	97,49	1,90	0,61	0,00027	0,001	0,0018		100,0	2
в3	озеро на гв. Миска	2009	10р/09	94,28	1,9	0,99	0,0045	0,018	9,45E-04		97,24	3
21	гв. Сопка	2001	61/01	91,72	7,32	0,61	0,091	0,001	0,0081		99,8	2
21	гв. Сопка	2009	11/09 БГ	89,39	6,7	1,05		0,019	4,71E-03		97,2	3
<i>Керченский полуостров</i>												
24	гв. Булганакский (Вернадского сопка)	1966-1967		75,5	24,5				0,009	0,025	100,0	7
24	гв. Булганакский (Павлова сопка)	1966-1967		58,2-84,4	14,3-41,3	0,5-1,3			0,006	0,006-0,019		7
24	гв. Булганакский (Трубецкого сопка)	1966-1967		40,2-81,8	17,3-59,5	0,2-0,9			0,001-0,011	0,006-0,02		7
24	гв. Булганакский (Ольденбургского сопка)	1966-1967		91,4-92,9	6-8	0,6-1,1			0,009-0,01	0,01-0,012		7
24	гв. Булганакский (Андрусова сопка)	1966-1967		90,6	8,6	0,8			0,014	0,017	100,0	7
25	гв. Владиславский	1966-1967		97,8	1,6	0,6			0,004	0,007	100,0	7
27	гв. Тарханский	1966-1967		8,1-65,5	34-91,7	0,2-1,4			0,002-0,008	0,007-0,086		7
28	гв. Еникальский	1966-1967		50,9-87,7	11,4-48,4	0,7-0,09			0,005-0,006	0,008-0,017		7
29	гв. Хырсыз-Шибан	1962-1968		90,9-96,8	0,5-7,6	1,5-2,2						4
30	Приозерная р.пл., скв.46 (караган-чокрак)	1966-1967		90,2	5,1	2,2			0,004	0,001		7
№ на Южно-Каспийская провинция рис.2.1.3												
<i>Прикаспийская область</i>												
37	гв. Зарат (Хыдырзынды-2)	2010	29/10	94,37	2,38	0,98		0,032	0,026		97,82	3
47	гв. Кайнарджа	2012	18/12	92,73	5,64	1,08	0,0079	0,032	0,001		99,53	3

Приложение 3. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Апшеронская область</i>												
3	гв. Учтепе	2010	3/10	96,24	1,09	1,37		0,017	0,00082		98,73	3
12	гв. Пельпеля-Гарадаг	2010	10/10	95,47	0,20	2,50		0,01	0,013		98,20	3
21	гв. Шорбулаг	2010	17/10	96,02	1,54	1,29		0,017	0,0053		98,89	3
23	гв. Давабойну	2010	19/10	94,15	2,16	1,41		0,026	0,0053		97,78	3
42	гв. Чегалдаг	2010	34/10	95,38	0,64	2,30		0,034	0,014		98,41	3
30	гв. Отман-Боздаг	2010	25/10	95,91	0,58	1,86	0,00042	0,0041	0,0016		98,36	3
<i>Шемахино-Гобустанская область</i>												
1	гв. Пирекяшкюль сев. группа	2010	1/10	93,96	2,92	1,19			0,085		98,16	3
2	гв. Пирекяшкюль южн. группа	2010	2/10	92,09	3,99	2,40	0,0021	0,022	0,0023		98,53	3
4	гв. Дашгиль, сопочное поле	2010	4-1/10	94,33	0,98	2,12	0,00255	0,031	0,075		97,57	3
5	гв. Дашгиль, крупная сальза (озеро)	2010	4-2/10	95,77	2,24	0,53		0,01	0,00063		98,56	3
6	гв. Бахар	2010	5/10	93,57	2,50	1,89		0,034	0,0012		98,03	3
7	гв. Бахар, северн. группа	2010	5-1/10	96,78	0,90	0,40		0,033	0,001		98,15	3
8	гв. Сарыбога, зап. группа	2010	6/10	95,48	0,63	1,67		0,0653	0,00079		97,91	3
9	гв. Готурдаг	2010	7/10	97,52	0,79	0,62	0,0012	0,023	0,00065		98,98	3
10	гв. Айрантекан	2010	8/10	94,05	2,99	0,87		0,012	0,0015		97,94	3
22	гв. Шахигая	2010	18/10	95,83	0,29	1,12		0,0389	0,0011		97,31	3
24	гв. Галендарахтарма	2010	20/10	93,58	3,17	1,09		0,011	0,0018		97,86	3
25	гв. Нардаран-ахтарма Восточная	2010	21/10	91,6	4,30	1,14		0,02	0,0019		97,09	3
26	гв. Демирчи (коричневая пульпа)	2010	22-1/10	92,81	3,62	1,35		0,0167	0,015		97,83	3
27	гв. Демирчи (серая пульпа)	2010	22-2/10	92,4	3,51	1,56		0,028	0,011		97,54	3
28	гв. Малый Мерезе	2010	23/10	95,38	1,20	1,04		0,0204	0,002		97,66	3
31	гв. Чеилдаг	2010	26/10	96,16	2,01	0,46		0,016	0,0016		98,66	3
32	гв. Чеилдаг, северная группа	2010	26-1/10	94,7	2,02	0,64		0,018	0,0017		97,40	3
33	гв. Чеилдаг, западная группа	2010	26-2/10	94,3	3,55	0,56	0,0031	0,016	0,0013		98,45	3
34	гв. Чеилдаг, южная группа	2010	26-3/10	93,24	4,65	0,47		0,017	0,0012		98,40	3
38	гв. Гылыч	2010	30/10	87	10,36	0,54		0,0085	0,00087		97,92	3
39	гв. Агдамская группа	2010	31/10	96,14	1,83	0,68		0,013	0,0018		98,68	3
40	гв. Арзани	2010	32/10	91,37	6,48	0,56		0,023	0,0025		98,46	3
41	гв. Шекихан	2010	33/10	95,37	2,30	0,78		0,024	0,0035		98,50	3
48	гв. Каламадын, западная группа	2012	1/12	96,87	1,29	0,9	0,0012	0,035	0,0026		99,10	3
49	гв. Инчабель Северный	2012	2/12	95,46	2,21	1,296		0,036	0,0042		99,01	3
49	гв. Инчабель Северный	2013	3/13	96,88	0,78	0,75		0,024	0,0039		98,44	3
50	гв. Шихзаирли	2012	9/12	96,13	2,21	1,07	0,0027	0,074	0,0026		99,49	3
50	гв. Шихзаирли	2013	5/13	88,76	8,59	1,85	0,0042	0,007	0,00071		99,21	3
45	гв. Астраханка Северная	2012	10/12	93,72	3,78	1,63	0,0019	0,03	0,014		99,18	3
51	гв. Кырлых	2012	12/12	94,29	3,58	1,13		0,027	0,0013		99,03	3
52	гв. Малый Харамы	2012	13/12	95,59	2,23	1,29		0,043	0,0021		99,16	3
53	гв. Гушчу	2012	15/12	93,85	3,22	1,2	0,0025	0,049	0,0032		98,32	3
54	гв. Матраса	2012	16/12	88,1	9,69	1,27	0,00098	0,036	0,00077		99,10	3

Приложение 3. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
55	гв. Дашмардан (нижняя сольза)	2012	19-1/12	92,08	5,76	1,15		0,045	0,0047		99,04	3
56	гв. Баскал (северная группа сольза)	2012	20/12	90,86	1,65	5	0,0016	0,034	0,033		97,58	3
57	гв. Вейс	2012	21/12	94,02	3,6	1,65	0,00079	0,07	0,0052		99,35	3
58	гв. Меликчобан	2013	1/13	95,2	0,46	3,65		0,02	0,026		99,36	3
59	гв. Келакхана	2013	2/13	94,33	4,35	0,36	0,00041	0,017	0,0018		99,06	3
60	гв. Чархан	2013	4/13	91,64	5,91	1,31		0,047			98,91	3
<i>Прикуринская область</i>												
11	гв. Хыдырлы	2010	9/10	94,25	2,92	1,11		0,0068	0,00028		98,29	3
13	гв. Дуровдаг	2010	11/10	95,73	0,53	1,74		0,044	0,0056		98,09	3
14	гв. Дуздаг, изливающая воду небольшая сольза	2010	12/10	95,73	0,53	1,74		0,044	0,0056		98,09	3
15	гв. Дуздаг, центральная сольза (возможно пр)	2010	12-1/10	93,45	0,57	2,83		0,021	0,0056			3
16	гв. Нефтчала Южная	2010	13/10	93,17	3,49	1,57		0,017	0,0013		98,27	3
18	гв. Малый Мишовдаг	2010	14/10	93,48	3,39	1,07		0,044	0,0061		98,04	3
19	гв. Большой Мишовдаг	2010	15/10	94,05	2,03	1,47		0,0256	0,0035		97,60	3
20	гв. Яндере	2010	16/10	95,48	0,46	1,28		0,057	0,0052		97,34	3
29	гв. Калмаз	2010	24/10	95,46	1,20	1,19		0,025	0,0024		97,90	3
35	гв. Ахтарма-Пашалы	2010	27/10	86,734	9,53	1,01		0,0161	0,00046		97,31	3
43	гв. Бяндован	2010	35/10	96,63	1,61	0,56	0,0023	0,011	0,0027		98,83	3
36	гв. Заахтарма	2010	28/10	93,97	3,33	0,75		0,018	0,00028		98,09	3
66	гв. Большой Харамы (центр вулкана)	2012	14/12	94,41	2,65	1,45		0,028	0,0023		98,54	3
66	гв. Большой Харамы (восточная группа сольза)	2012	14-2/12	95,288	3,45	1		0,024	0,0021		99,76	3
<i>Поверхностные водоемы ЮКП</i>												3
1р	р.Кура	2010	1р/10	85,64		0,36						3
3р	родник в р-не Демирчи	2010	3р/10	97,52		5,00						3
4р	р.Демирчи	2010	4р/10	93,98		1,33						3
5р	Канал из р.Самур	2010	5р/10	2,49		0,76						3
<i>Нефтепроявления ЮКП</i>												
67	с.Джанги, нефтепроявление	2012	8/12	85,64	9,09	0,91	0,0011	0,08	0,00072		95,72	3
17	Нефтчала, скв.	2010	13-1/10	94,5	0,28	1,47		0,012	0,0028		96,28	3
	Тертер, скв. 203, 2017 м.	2012	3/12	91,37	1,2	7,04	0,0025	0,061	0,0085		99,68	3
	Тертер, скв. 24, 2400 м.	2012	4/12	92,14	0,53	6,64	0,0088	0,043	0,031		99,39	3
	Агджебединский р-н, скв. 2м, 1450 м	2012	5/12	85,64	9,09	0,91	0,0011	0,08	0,00072		95,72	3
	Худат, скв. 116, 3066 м. (2603-2877)	2012	6/12	93,52	0,9	4,9	0,0051	0,037	0,0196		99,38	3
	Хачмас, скв. 128, 1800 м.(1420-1667)	2012	7/12									3
	Зорат, скв.	2012	17/12	93,32	0,55	1,75	0,0057	0,053	0,034		95,71	3

Приложение 3. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
№ на рис.2.1.6	Средне-Курунская провинция											
1	гв. Ахтала (Гурджиани)	1997	9709	96,16	1,02	2,77			0,00676	0,0196	99,98	2
1	гв. Ахтала	1973	EMS-58	85,34	3,03	11,62					99,99	8
1	гв. Ахтала (поле 3)	1977	val-85	90,82	5,88	2,13					98,83	9
2	гв. Пховели	1997	9702	76,52	4,14	19,15			0,00052	0,0201	99,83	2
4	гв. Кила-Купра, грифон 1	1997	9703	84,55	3,2	3,62			0,00185	0,0133	91,39	2
4	гв. Кила-Купра, грифон 2	1997	9704	93,01	3,2	3,62			0,00406	0,0116	99,85	2
4	гв. Кила-Купра, грифон 3	1997	9705	93,01					0,00265	0,0157		2
4	гв. Восточная Кила-Купра	1977			1,45	0,33					1,78	8
5	гв. Байда (Аладжиги)	1978	EMS-60	97,81	3,01	13,03					113,85	8
5	гв. Байда, центральный грифон	1997	9707	83,67	8,79	0,72			0,00157	0,0088	93,19	2
5	гв. Байда, боковой грифон	1997	9708	90,42	3,04	2,4			0,00158	0,0189	95,88	2
5	гв. Байда	1978		94,5	8,28						102,78	8
3	Источник на гв. Пховели (Мжаве)	1997	9701	91,65	2,48	12,66			0,00075	0,1510	106,94	2
6	Ист-к № 2 на южной части гв. Тюльки-Тапа	1976	EMS-62	89,03	10,86						99,89	8
6	Ист-к № 11 на юж. части гв. Тюльки-Тапа	1974	EMS-63	79,61	7,35	10,79					97,75	8

¹⁾ 1 - Гемп и др., 1970; 2 - Лаврушин и др., 2012; 3 - Эта работа; 4 - Ходькова, Гемп, 1970; 5 - Лагунова, Гемп, 1978; 6 - -- Валяев и др., 1985; 6 - Лагунова, Гемп, 1978; 7 - Лагунова, 1974; 8 - Буачидзе и Мхеидзе, 1989; 9 - Валяев и др., 1985

Приложение 4. Концентрации и изотопный состав He, Ne и Ar в газах грязевых вулканов Кавказского региона (частные значения)

1	Место отбора пробы (гв.-грязевой вулкан)	2	Год отбора пробы	3	№ обр.	ppm			4He/20Ne	40Ar/36Ar	Rme *10 ⁻⁸	Rcorr *10 ⁻⁸	Ист-к свед. ¹⁾
						5	6	7					
№ на рис.2.1.2 Керченско-Таманская провинция													
1	гв. Семигорский	1967-8 ²⁾	EMP-SS	120,0		60			428	6,3	6,3	1,4	
1	гв. Семигорский	1994	9/94	204,0	0,14	132	1629	342	5,3	5,3	1		
2	гв. Гладковский	1967-8		1000,0		360					4		
2	гв. Гладковский	1967-8		1630,0		430					4		
2	гв. Гладковский	1994	11/94	872,0	0,15	272	6575	664	4,6	4,6	1		
3	гв. Шуго, грифон 1	1994	13/94	22,5	0,09	86	275	320	4,1	4,0	1		
3	гв. Шуго, грифон 2	1994	13-2/94	35,4	0,41	262	94	302	4,2	3,8	1		
5	гв. Бугазский	1967-8 ²⁾	EMP-92	30,0		60		364	5,1	4,9	1,6		
6	гв. Поливадина	1994	5/94	16,5	0,12	106	155	301	4,3	4,0	1		
7	гв. Карабетова гора	1967-8 ²⁾	EMP-93'	30,0		80		324	6,2	6,0	1,6		
7	гв. Карабетова гора	1990	VAI-9	34,0	1,90	1520	20	300	6,0	3,9	1		
8	гв. Шапурский	1994	17/94	7,7	0,58	415	15	298	18,6	16,0	1		
9	гв. Южно-Нефтяной, центральная сальза	1994	18/94	8,4	0,10	86	93	303	4,9	4,5	1		
9	гв. Южно-Нефтяной	1994	19/94	1,8	0,21	212	9	299	13,3	9,0	1		
10	гв. Северно-Нефтяной	1994	20/94	13,5	0,15	149	100	304	4,8	4,4	1		
10	гв. Северно-Нефтяной	1990	VAI-1	103,0	0,53	567	212	310	5,5	5,3	1		
12	гв. Центральные(вост-е) Цимбалы	1990	VAI-3	49,0	0,53	648	101	302	5,2	4,8	1		
13	гв. Западные Цимбалы, сальза вост-я	1990	VAI-6	48,0	0,52	648	102	302	4,5	4,1	1		
14	гв. Кучугурский, сальза центр-я	1994	1/94	3,1	0,09	77	36	313	8,5	7,4	1		
16	гв. Бориса и Глеба	1990	VAI-2	114,0	0,76	691	166	307	5,3	5,1	1		
18	гв. Синяя Балка	1994	14/94	30,1	0,15	137	219	314	6,0	5,8	1		
19	гв. Гнилая	1990	3a/90	12,0	1,63	1470	8	299	14,3	9,5	1		
19	гв. Гнилая, восточная сальза	1994	3b/94	40,0	0,22	193	201	313	3,5	3,3	1		
20	гв. Миска	1990	VAI-7	15,0	0,35	409	47	301	5,0	4,1	1		
21	гв. Сопка	1994	23/94	50,1	0,19	229	289	321	4,2	4,1	1		
22	гв. Голубицкий морской	1994	2/94	13,7	0,10	122	150	307	3,1	2,8	1		
23	гв. Киевский	1994	12/94	22,0	0,16	135	151	302	3,4	3,1	1		
	Зыбза скв. нефтеразведочное поле	1976	EMP-19c	80,0		75		370	3,7	3,7	1		
	Самурская скв. Нефтеразведочное поле	1976	EMP-31a	420,0		65		537	9,4	9,4	1		

Приложение 4. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
№ на рис.2.1.3	Южно-Каспийская провинция										
	<i>Прикаспийская область</i>										
68	гв. Абиха	1976		180,00		3,60			9,70	9,60	8,9,10
	<i>Апшеронская область</i>										
3	гв. Учтепе	2010	3/10	31,4	2,6		11,8		9,3	9,3	11
23	гв. Давабойну	2010	19/10	56,0	0,7		75,1		8,7	8,7	11
30	гв. Отман-Боздаг	2010	25/10	9,5	0,3		36,6		9,3	9,3	11
	<i>Шемахино-Гобустанская область</i>										
4	гв. Дашгиль								5,80	5,80	10
7	гв. Бахар								4,50	4,50	10
8	гв. Сарыбога	1968	EMP-38'	20,00		0,50			3,00	2,90	8,1
9	гв. Котур-Даг								2,80	2,80	10
10	гв. Айрантекян		8/10	7,5	0,3		29,9		7,3	7,3	11
10	гв. Айрантекян	1971	EMP-45a	10,00		1,00			6,20	5,50	8,9,10
24	гв. Галендарахтарма		20/10	19,5	0,3		63,1		9,4	9,4	11
26	гв. Демирчи (коричневая пульпа)		22-1/10	106,0	0,8		141,0		6,2	6,2	11
31	гв. Чеилдаг								15,00	15,00	10
66	гв. Большой Харамы								26,00	26,00	10
67	гв. Малый Харамы								9,00	9,00	10
67	гв. Малый Харамы		13/12						9,0	9,0	10
55	гв. Дашмардан (верхняя сальза)								6,20	6,20	10
	<i>Прикуринская область</i>										
11	гв. Хыдырлы		9/10	121,0	2,2		54,6		5,7	5,7	11
14	гв. Дуздаг, изливающая воду сальза		12/10	58,0	0,6		102,2		67,3	67,3	11
16	гв. Нефтечала Южная		13/10	17,5	1,3		13,9		53,4	53,4	11
	Нефтечала, НГ-развед поле, скв. 809	1971	EMP-58	11,00		0,70			6,80	6,60	8
	Нефтечала, НГ-развед поле, РТ								30,00	30,00	10
18	гв. Малый Мишовдаг	1971	EMP-51b	10,00		0,60			12,00	12,00	8
19	гв. Большой Мишовдаг		15/10	33,0	3,3		140,4		9,9	9,9	11
18	гв. Малый Мишовдаг	1971		60,00		3,00			5,00	4,00	8
35	гв. Ахтарма-Пашалы		27/10	6,2	0,3		22,5		29,1	29,1	11
35	гв. Ахтарма-Пашалы								30,00	30,00	8

Приложение 4. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
43	гв. Бяндован	1973	EMP-55a	20,00		2,70			5,00	4,00	8,10
	гв. Бог-Бога								3,30	3,30	10
	Карадаг развед.площадь, скв. 12	1973	EMP-4b						7,70	7,70	1
	гв. Локатан	1973	EMP-5w	10,00		0,60			23,00	22,00	8,9,10
	гв. Шорбулаг								6,80	6,80	10
	гв. Арзани-Клыч								8,30	8,30	10
	гв. Хамамдаг								27,00	27,00	10
	Кюров-Даг НГ развед.поле, скв. 448	1972	EMP-49	3,80		3,34			37,00	36,00	8
Кюров-Даг НГ развед.поле, скв. IV, VIII								35,00	35,00	10	
Кюров-Даг НГ развед.поле, скв. 68	1972	EMP-51w	15,00		0,20			21,00	21,00	8	
Кюров-Даг НГ развед.поле, скв. I								20,00	20,00	10	
№ на рис.2.1.6 Средне-Куринская провинция											
1	гв. Ахтала, г. Гурджаани	1997	9709	67,6	0,14	196	516	333	130,0	130,0	7
1	гв. Ахтала, сальза 1	1996	GIB1	71,0	0,10	162	800	356	135,0	135,0	7
1	гв. Ахтала, сальза 2	1996	GIB2	70,0	0,12	169	626	353	139,0	139,0	7
1	гв. Ахтала	1977	EMS-58	50,0					120,0	120,0	2,3,5
2	гв. Пховели	1997	9702	5,2	0,18	201	32	302	25,0	23,9	7
4	гв. Кила-Купра, восточный грифон	1977		20,0					200,0	200,0	2,3,5
4	гв. Кила-Купра	1997	9703	18,5	0,14	133	145	311	216,0	216,0	7
4	гв. Кила-Купра	1997	9704	40,6	0,12	116	369	317	222,0	222,0	7
4	гв. Кила-Купра	1997	9705	26,5	0,14	157	209	311	223,0	223,0	7
6	гв. Байда	1978	EMS-60	10,0					30,0	30,0	3
6	гв. Байда	1977		10,0					51,0	51,0	2
6	гв. Байда	1978							10,0	10,0	3
6	гв. Байда, центральная сальза	1997	9707	15,7	0,09	88	190	301	50,5	50,4	7
6	гв. Байда, боковая сальза	1997	9708	15,8	0,16	189	110	295	57,3	57,3	7
5	гв. Полпой-Теби			20,0					53,0	53,0	5
7	гв. Тюльки-Тапа, северная часть, ист. 11			10,0					49,0	49,0	2,3
7	гв. Тюльки-Тапа, северная часть, ист. 2			10,0					55,0	55,0	2,3
3	ист. Пховели	1997	9701	7,5	0,69	1510	12	299	50,2	47,9	7
	скв. Земо-Мачхаани	1997	9706	6,4	0,12	215	61	303	116,0	116,0	7

¹⁾ 1 - коллекция ГИН РАН; 2 – Якубов и др., 1980; 3 – Буачидзе и Мхеидзе, 1989; 4 –Гемп и др., 1970; 5 – Валяев и др., 1985; 6 – Гемп и Лагунова, 1979; 7 - Лаврушин и др., 2009; 8 -Лаврушин и др., 1996; 9 - Алиев и Кабулова,1980; 10 - Дадашев и др., 2008; 11-Эта работа.

Приложение 5. Температурные характеристики грязевулканических вод Кавказского региона

1	Место отбора пробы (грязевой вулкан, гв.)	год отбора проб	№ обр.	Т°С измер.	Концентрация, мг/л			Т°С.(геотермо- метры)		Глубина, км		Ист-к свед. ¹⁾
					Na	Mg	Li*1000	Mg/Li	Na/Li	Mg/Li	Na/Li	
№ на рис.2.1.2 Керченско-Таманская провинция												
1	гв. Семигорский, сальза на вершине	2009	14-1/09	22,3	2706	28	1,21	87	112	2,18	2,81	1
1	гв. Семигорский, сальза южная нижняя	2009	14-3/09	23	3006	28	1,16	86	106	2,15	2,65	1
2	гв. Гладковский, сальза 4	2009	2/09БГ		5836	115	13,3	136	192	3,40	4,79	1
3	гв. Шуго, грифон 1	2009	3-1/09 БГ	21	5725	77	11,2	137	183	3,43	4,57	1
4	гв. Восток, сальза на вершине (дождь)	2009	15/09		3011	43	0,54	63	78	1,57	1,96	1
5	гв. Бугазский, сальза боковая	2009	4-1/09	20	3832	102	2,00	83	118	2,08	2,96	1
5	гв. Бугазский, сальза у вершины	2009	4-2/09	23,2	4411	108	1,83	80	109	2,01	2,73	1
5	гв. Бугазский, сальза вост-я	2009	4-3/09		4409	78	1,58	81	103	2,02	2,59	1
7	гв. Карabetова гора, запад-я сальза	2009	1/09	17,9	3819	63	1,97	89	118	2,23	2,95	1
8	гв. Шапурский, сальза на вершине	2009	6-1/09	21,6	8013	53	1,09	76	69	1,91	1,73	1
9	гв. Южно-Нефтяной, сальза центр-я	2009	7/09	30,3	108	7,3	0,02	18	84	0,46	2,09	1
12	гв. Центральные Цимбалы, сальза 1	2009	17/09	25	3903	34	1,08	82	94	2,05	2,34	1
14	гв. Кучугурский, сальза центр-я	2009	13-1/09		4814	116	1,02	66	84	1,65	2,10	1
15	гв. Чушка, сальза на вершине	2009	12/09	17,8	4122	33	1,07	82	91	2,04	2,28	1
15	гв. Чушка, сальза боковая	2009	12-1/09	18,2	3599	36	0,84	75	87	1,87	2,19	1
19	гв. Гнилая, центр. сальза	2009	9-2/09БГ		4597	13,3	0,11	41	20	1,02	0,51	1
19	гв. Гнилая, южная группа	2009	9-3/09		4755	5,8	0,12	51	22	1,28	0,55	1
21	гв. Сопка, сальза на вершине	2009	11/09 БГ	25,5	2903	10,9	0,20	56	49	1,41	1,23	1
№ на рис.2.1.3 Южно-Каспийская провинция												
<i>Прикаспийская область</i>												
37	гв. Зарат (Хыдырзынды-2)	2010	29/10	13,1	10918	123	14,08	137	160	6,52	7,64	2
47	гв. Кайнарджа	2012	18/12	17,4	23219	655	3,60	75	74	3,57	3,50	3
<i>Апшеронская область</i>												
63												
3	гв. Учтепе	2010	3/10	18,9	2919	28,3	0,69	73	88	3,48	4,18	2
12	гв. Пельпеля-Гарадаг	2010	10/10		6556	66,9	0,59	60	57	2,85	2,70	2
21	гв. Шорбулаг	2010	17/10	14,2	4382	75,3	0,36	48	54	2,29	2,57	2
23	гв. Давабойну	2010	19/10	15,6	6730	215	1,30	64	81	3,06	3,85	2
42	гв. Чегалдаг	2010	34/10	13,7	2976	11,5	0,38	70	67	3,32	3,21	2

Приложение 5. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Шемахино-Гобустанская область</i>												
1	гв. Пирекяшкюль сев. группа	2010	1/10	15,0	5670	81,3	0,87	66	73	3,16	3,49	2
2	гв. Пирекяшкюль южн. группа	2010	2/10	16,0	3802	37,3	0,77	73	83	3,46	3,94	2
4	гв. Дашгиль, сопочное поле	2010	4-1/10	19,0	7500	362	0,46	37	46	1,78	2,17	2
5	гв. Дашгиль, крупная сальза (озеро)	2010	4-2/10	19,6	11702	352	1,17	57	60	2,69	2,84	2
6	гв. Бахар	2010	5/10	20,0	4833	14,0	0,41	69	55	3,30	2,61	2
7	гв. Бахар, северн. группа	2010	5-1/10	19,0	11776	159	0,24	33	18	1,57	0,84	2
8	гв. Сарыбога, зап. группа	2010	6/10	18,5	5267	65,3	0,39	51	51	2,43	2,41	2
9	гв. Готурдаг	2010	7/10	19,6	5548	111	0,90	63	75	3,02	3,57	2
10	гв. Айрантекян	2010	8/10	17,5	5908	120	0,49	50	54	2,37	2,59	2
22	гв. Шахигая	2010	18/10	14,7	9406	392	0,21	23	20	1,07	0,95	2
24	гв. Галендарахтарма	2010	20/10	13,9	4233	25,4	0,78	77	79	3,69	3,78	2
25	гв. Нардаран-ахтарма Восточная	2010	21/10	13,0	4860	80,3	0,67	60	69	2,88	3,31	2
26	гв. Демирчи (коричневая пульпа)	2010	22-1/10	10,0	2384	22,8	2,00	103	139	4,91	6,64	2
27	гв. Демирчи (серая пульпа)	2010	22-2/10	9,0	2362	18,1	2,78	116	156	5,53	7,42	2
28	гв. Малый Мерезе	2010	23/10	11,1	3231	31,8	0,26	50	53	2,38	2,52	2
31	гв. Чеилдаг	2010	26/10	16,1	4030	59,1	1,68	86	109	4,09	5,21	2
32	гв. Чеилдаг, северная группа	2010	26-1/10	15,4	3353	65,2	0,98	71	96	3,40	4,55	2
33	гв. Чеилдаг, западная группа	2010	26-2/10	14,5	3014	32,7	0,96	79	99	3,77	4,70	2
34	гв. Чеилдаг, южная группа	2010	26-3/10	14,8	3618	37,9	1,88	95	118	4,50	5,63	2
38	гв. Гылыч	2010	30/10	15,9	5447	108	2,58	89	115	4,25	5,45	2
39	гв. Агдамская группа	2010	31/10	14,8	6975	113	0,17	29	21	1,40	1,02	2
40	гв. Арзани	2010	32/10	16,8	4738	64,6	2,19	92	113	4,36	5,40	2
41	гв. Шекихан	2010	33/10	14,4	2966	43,5	0,55	63	80	3,00	3,79	2
48	гв. Каламадын, западная группа	2012	1/12	18,5	4906	82	0,07	18	10	0,84	0,49	3
49	гв. Инчабель Северный	2012	2/12	18	5842	64	0,48	56	54	2,66	2,57	3
49	гв. Инчабель Северный	2013	3/13		4559	132	0,07	12	10	0,59	0,47	3
50	гв. Шихзаирли	2012	9/12	14	2325	20	0,28	57	65	2,70	3,11	3
50	гв. Шихзаирли	2013	5/13		2382	15	1,52	101	127	4,81	6,05	3
45	гв. Астраханка Северная	2012	10/12	12,6	2286	4,6	0,49	87	85	4,14	4,02	3
51	гв. Кырлых	2012	12/12	20,8	10001	174	0,39	41	33	1,96	1,58	3
52	гв. Малый Харамы	2012	13/12	18,5	9428	68	0,27	43	25	2,05	1,21	3
53	гв. Гушчу	2012	15/12	18,3	7057	90	1,21	73	77	3,46	3,65	3
54	гв. Матраса	2012	16/12	23,8	8473	139	1,99	79	88	3,78	4,17	3

Приложение 5. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
55	гв. Дашмардан (верхняя сольза)	2012	19/12		3296	21	0,63	75	80	3,56	3,83	3
55	гв. Дашмардан (нижняя сольза)	2012	19-1/12	17,5	3719	42	0,37	55	60	2,62	2,85	3
56	гв. Баскал (северная группа сольз)	2012	20/12	17,4	1674	15,1	0,67	80	108	3,81	5,14	3
57	гв. Вейс	2012	21/12	20,9	3166	22	0,46	67	71	3,18	3,40	3
58	гв. Меликчобан	2013	1/13		2500	9	0,25	63	60	3,01	2,86	3
59	гв. Келакана	2013	2/13		3166	63	1,55	83	116	3,95	5,51	3
60	гв. Чархан	2013	4/13		5247	251	1,37	64	92	3,04	4,36	3
<i>Прикуринская область</i>												
11	гв. Хыдырлы	2010	9/10	17,9	8777	259	0,19	24	19	1,60	1,24	2
13	гв. Дуровдаг	2010	11/10	19,9	13231	84,0	0,03	5		0,33		2
14	гв. Дуздаг, небольшая сольза	2010	12/10	20,3	13208	170	0,12	21		1,37		2
15	гв. Дуздаг, центральная сольза (дождь)	2010	12-1/10		8592	41	0,17	39	17	2,59	1,10	2
16	гв. Нефтечала Южная	2010	13/10	19,0	24294	981	1	47	40	3,10	2,65	2
17	Нефтечала, скв.	2010	13-1/10	22,6	13710	465	0,61	41	37		2,47	2
18	гв. Малый Мишовдаг	2010	14/10	17,5	6275	145	0,59	51	58	3,42	3,84	2
19	гв. Большой Мишовдаг	2010	15/10	16,0	4789	92,3	0,16	30	29	2,03	1,96	2
20	гв. Яндере	2010	16/10	17,5	4046	86,0	0,13	27	29	1,83	1,90	2
29	гв. Калмаз	2010	24/10	16,0	5622	66,7	0,49	56	55	3,70	3,69	2
35	гв. Ахтарма-Пашалы	2010	27/10	15,5	4781	359,5	0,66	45	70	2,97	4,65	2
43	гв. Бяндован	2010	35/10	15,5	7422	78,4	0,54	56	50	3,73	3,35	2
66	гв. Большой Харамы (центр вулкана)	2012	14/12	18,7	6324	41	0,10	29	11	1,90		3
66	гв. Большой Харамы (вост. группа сольз)	2012	14-2/12		7403	38	0,06	21		1,39		3

¹⁾ 1 - Киквадзе и др., 2014; 2 - Лаврушин и др., 2015; 3 - Эта работа.