

*На правах рукописи*



**КОХ СВЕТЛАНА НИКОЛАЕВНА**

**МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩАЯ И ТРАНСПОРТНАЯ  
ФУНКЦИИ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

1.6.4 – «Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков  
полезных ископаемых»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора геолого-минералогических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск.

**Научный консультант:**

**Сокол Элина Владимировна,**

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории метаморфизма и метасоматизма Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Пеков Игорь Викторович,**

доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, профессор, главный научный сотрудник Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (кафедра минералогии, геологический факультет) (г.Москва).

**Брусницын Алексей Ильич,**

доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой минералогии Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург).

**Скляр Евgenий Викторович,**

доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории палеогеодинамики Института земной коры СО РАН (г. Иркутск).

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН) (г. Москва).

Защита состоится «15» ноября 2024 года в 10 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.050.02, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН в конференц-зале по адресу г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3.

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект ак. Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61 e-mail: gaskova@igm.nsc.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН: [https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles\\_dzubenko/kokhS/dis-KokhS.pdf](https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/kokhS/dis-KokhS.pdf).

Автореферат разослан «01» октября 2024 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

## Введение

**Актуальность.** Грязевый вулканизм – это глобальное геологическое явление, характерное для кайнозойских осадочных бассейнов подвижных поясов Земли, где мощности толщ глинистых осадков превышают 3-4 км. В образовании грязевых вулканов задействованы процессы седиментации, диагенеза, созревания органического вещества, истирания и дробления пород, выноса вещества к поверхности в составе газа, пульпы, вод и, наконец, аккумуляции продуктов извержений в грязевулканических постройках. Внимание к явлению грязевого вулканизма обусловлено его генетической связью с процессами нефте- и газогенерации [Якубов и др., 1980; Рахманов, 1987; Kopf, 2002; Холодов, 2002; 2011; Dimitrov, 2002; Шнюков и др., 2005; Геология Азербайджана, 2008; Mazzini, Etiope, 2017]. По этой причине неизменно актуальна реконструкция глубины расположения корней грязевулканических аппаратов, определение их связи с режимом диагенеза осадков и оценка объемов газов (прежде всего метана и CO<sub>2</sub>), которые грязевые вулканы поставляют в атмосферу.

В настоящее время для серии грязевулканических провинций определены их геологическая и тектоническая позиции; дана морфогенетическая типизация; охарактеризованы литология твердых выбросов и, в меньшей мере, сценарии эксплозий [Авдусин, 1948; Якубов и др., 1980; Bagirov et al., 1996; Холодов, 2001; 2002; Dimitrov, 2001; Kopf, 2002; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Mazzini, Etiope, 2017]. Установлено, что грязевый вулканизм обеспечивает вертикальный тепломассоперенос в пределах осадочного чехла, который приводит к дифференциации вещества и возникновению геохимических аномалий. Основной исследовательский интерес сфокусирован на характеристиках вод и газов [Kopf, Deyhle, 2002; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003, 2021, 2022; Шнюков и др., 2005; Hein et al., 2006; Mireiro et al., 2007; Лаврушин, 2008; 2012; Chao et al., 2013; Lui et al., 2013; Kokh et al., 2015, 2021a,b; Sokol et al., 2018; 2019a; 2021]. Однако до сих пор поведению твердого вещества в процессах грязевого вулканизма не уделялось должного внимания. На сегодня нерешенными остаются вопросы: реконструкции источников флюидов и осадочного материала, питающих конкретные резервуары; оценки масштабов флюидопотоков и режимов их разгрузки; тенденций фракционирования элементов в ходе развития грязевулканических систем; геохимической специализации и интенсивности микроэлементной нагрузки в пределах отдельных объектов и территорий. Минеральное вещество грязевулканических систем и главные тренды его эволюции до последнего времени оставались охарактеризованными на уровне подходов и представлений 1920 - 1980-х лет. На территории Российской Федерации (Керченско-Таманский регион и о. Сахалин) и стран СНГ (Азербайджан, Туркмения) расположены крупные грязевулканические провинции. Закономерно, что базовые представления о минералогии этих систем в значительной мере были созданы трудами наших соотечественников [Ковалевский, 1940; Авдусин, 1948; Якубов и др., 1971, 1980, 1987]. Однако актуальных данных, полученных с использованием современных техник анализа, явно недостаточно для характеристики минералообразующего потенциала данного геологического явления и создания минералого-геохимической

модели эволюции вещества грязевулканических систем. Данная работа в значительной мере посвящена решению этой проблемы.

**Цель работы** – реконструкция источников вещества, задействованных в процессах грязевого вулканизма, механизмов его перераспределения и транспортировки к поверхности, фракционирования и избирательного концентрирования элементов и их соединений в различных средах (твердые фазы, жидкость, газ), включая минеральные новообразования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Определить минералогические, геохимические и изотопные характеристики продуктов выбросов грязевых вулканов нескольких провинций, возникших в разных тектонических обстановках. Создать согласованные базы данных.

2) Реконструировать источники вещества, вовлеченного в процесс грязевого вулканизма, опираясь на изотопно-геохимические характеристики различных продуктов выбросов.

3) Установить геохимическую специализацию грязевых вулканов различных регионов и типы специфичных для этого процесса геохимических аномалий; оценить созданную ими микроэлементную нагрузку на сопредельные ландшафты.

4) Реконструировать режимы разгрузки потоков углеводородных газов при извержениях грязевых вулканов, завершившихся их воспламенением. Реконструировать режимы пирогенного метаморфизма, обусловленного воздействием на осадки газовых факелов с различными параметрами. Разработать алгоритм оценки объемов газовой эмиссии для случаев катастрофических извержений грязевых вулканов.

5) Выполнить анализ минералообразующих процессов в рамках явления грязевого вулканизма, выявить минералы-индикаторы различных его этапов; охарактеризовать минералообразующую функцию грязевого вулканизма.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные могут быть использованы для оценки экологических рисков, обусловленных влиянием грязевого вулканизма на сопредельные ландшафты, в частности, учета вклада грязевых вулканов в региональный и глобальный атмосферный бюджет  $\text{Hg}^0$  и метана. Результаты минералого-геохимических исследований пирогенных пород могут быть востребованы при оптимизации технологий производства огнеупорных керамик.

**Научная новизна работы.** Установлены геохимические особенности, присущие продуктам деятельности грязевых вулканов нескольких регионов, контрастных по строению осадочного чехла и тектонической позиции. Впервые оценен вклад грязевых вулканов в микроэлементный баланс сопредельных ландшафтов. Выявлены факторы, контролирующие формирование аккумуляций континентальных боратов, генетически связанных с процессом грязевого вулканизма. Доказано, что грязевые вулканы являются геологическим источником атмосферной ртути.

Создан и практически апробирован алгоритм количественной оценки дебита природных метановых факелов на основании геометрических параметров подводящего канала, высоты факела и характеристик созданного им термического ореола. Построена серия оригинальных теплофизических и газодинамических моделей газовых факелов различной конфигурации и размера, сопровождающих извержения грязевых

вулканов. Впервые даны количественные оценки теплового воздействия на окружающие породы прямоточного факела с различными параметрами. Реконструированы режимы генерации и кристаллизации пирогенных расплавов в зависимости от состава протолита, локализации и конфигурации теплового источника. Впервые для катастрофических извержений даны оценки объема эмиссии метана.

Доказано, что минералообразующая функция грязевого вулканизма реализуется при разгрузке на поверхность минерализованных вод и газовых струй. Выявлены устойчивые сочетания минералогеохимических характеристик новообразованных фаз и разработаны критерии распознавания минералов, являющихся производными грязевулканического процесса. Оценено минералогическое разнообразие грязевулканических систем.

**Фактический материал.** В основу работы положены оригинальные результаты полевого обследования объектов Керченско-Таманской, Сахалинской, Каспийской и Илийской провинций грязевого вулканизма и минералогеохимического изучения всех типов продуктов их выбросов. Основная их часть получена автором в ходе 9 полевых сезонов (2008-2021 гг). Обследовано более 40 грязевых вулканов, выполнено их GPS-картирование, фото- и видео документация и морфологическая типизация построек, опробование твердых выбросов (450 проб), солей (100 проб) и ореолов пирогенных пород (150 проб), отмыты шлихи из глинистых выбросов (45 проб), отобраны пробы газов (100 проб) и воды (100 проб). Были определены *in situ* нестабильные параметры вод и выполнена газортутная съемка (12 площадей, 900 замеров). Часть исследований выполнена на материалах коллекций, отобранных на термическом ореоле аварийной скважины №37 (месторождение Тенгиз, Казахстан) и пирогенных комплексах формации Хатрурим (Израиль, Иордания). Они, как и часть образцов из перечисленных выше объектов, были любезно предоставлены автору сотрудниками ИГМ СО РАН (г. Новосибирск); Института геологии и геофизики НАН Азербайджана (г. Баку); ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс); Института морской геологии и геофизики ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск); ГИН РАН (г. Москва).

**Личный вклад автора.** Соискателем выполнена постановка научных задач исследования, основанного на полевом материале, отбор которого был выполнен с 2008 по 2021 гг. как лично автором, так и при содействии коллег. С авторской подачи и при непосредственном участии обследованы пирогенные ореолы грязевых вулканов Каспийской провинции. Выполнен комплекс аналитических исследований продуктов выбросов грязевых вулканов; созданы взаимосогласованные базы данных и подготовлены графические материалы; сформулированы граничные условия для теплофизического моделирования; выполнена генетическая интерпретация полученной информации. Исследования проводились в соответствии с планами базовых НИР лаборатории №440 «Метаморфизма и метасоматизма» ИГМ СО РАН с 2008 г. Они также поддержаны грантами Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-6750.2010.5, МК-5754.2012.5, МК-6322.2016.5 – руководитель), РФФИ (12-05-31129 мол а, 12-05-33028 мол а вед – руководитель; 08-05-90405-Укр а, 09-05-00285-а, 12-05-00057-а, 12-05-90403-Укр а, 15-05-00760-а – исполнитель) и РФФ

(17-17-01056, 17-17-01056П – основной исполнитель), а также интеграционным проектом СО РАН № 105 и СО РАН и НАНУ №1.

**Соответствие результатов работы научной специальности.** Результаты работы соответствуют пунктам 1, 3, 13, 14 и 18 паспорта научной специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

**Апробация работы.** Основные положения диссертации и фактологические данные опубликованы в 25 статьях в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и входящих в список ВАК – Science of the Total Environment, Lithos, Chemical Geology, Sedimentary Geology, Contribution to Mineralogy and Petrology, Minerals, Environmental Earth Sciences, Energy, Exploration and Exploitation, Доклады РАН, Литология и полезные ископаемые, Геология и геофизика и др. Шесть статей опубликованы в журналах первого квартиля (Q1) по данным Web of Science на дату публикации; четыре – в рецензируемых журналах, не входящих в список ВАК; 1 глава в монографии и 27 сообщений – в материалах конференций.

Результаты работы были представлены автором на российских и международных конференциях и конгрессах: Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 2008); IV–VII Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2008, 2010, 2012, 2014); First World Young Earth-Scientists Congress (Пекин, Китай, 2009); IV, V и VII Международная научная конференция молодых ученых и студентов (Баку, Азербайджан, 2011, 2013, 2018); Международная конференция «Углеродородный потенциал больших глубин: энергетические ресурсы будущего – реальность и прогноз» (Баку, Азербайджан, 2012); International Scientific Conference Humboldt-Kolleg (Краков, Польша, 2017); 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 (Албена, Болгария, 2018); Международная конференция Goldschmidt (Барселона, Испания, 2019); III и IV Всероссийская научная конференция «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (Южно-Сахалинск, 2019, 2021). Полученные результаты также представлены как отчетные материалы государственных заданий и проектов научных фондов.

#### **Защищаемые положения:**

1. Грязевые вулканы Кавказской коллизионной зоны, о. Сахалин и Илийской впадины в составе глинистых выбросов, вод и газов транспортируют с глубин 1-3.5 км на земную поверхность колоссальные объемы макро- и микроэлементов, изначально сосредоточенных в питающих их материнских толщах. Геохимическую специфику продуктов грязевого вулканизма определяют: тектоническая позиция вулканических аппаратов, глубина расположения их корней и набор пород в этой зоне, а также характер взаимодействия грязевулканических вод с транспортируемым материалом. В грязевулканических ландшафтах происходит аккумуляция элементов, фракционирующих в водную и газовую фазы (B, Li, Hg, As, Na, Cl, C, Br, Ca, Mg, Sr); большинство из них образует здесь самостоятельную минерализацию.

2. Грязевые вулканы являются автономным геологическим источником атмосферной ртути. Устойчивые высокоградиентные атмосферные аномалии  $\text{Hg}^0$  (50-520  $\text{нг/м}^3$   $\text{Hg}^0$ , при фоновых значениях  $\leq 3$   $\text{нг/м}^3$ ) существуют над грязевулканическими каналами и разломными зонами, контролирующими их расположение. В глинистых выбросах

аномалии Hg локальны (валовое содержание Hg до 920 нг/г; превышение относительно регионального фона до 8-крат) и обусловлены присутствием Hg-содержащих сульфидов (киновари, метациннабарита, Hg-сфалерита, пирита и сульфосолей). Инертное поведение ртути в зоне гипергенеза обеспечивают доминирование в выбросах ее сульфидной формы (до 70 %) и щелочная реакция грязевулканических вод (рН=7.5-9.5).

3. По отношению к минеральному веществу грязевые вулканы главным образом осуществляют транспортную функцию. Основу их твердых выбросов составляют минералы дезинтегрированных материнских осадков (слоистые силикаты и материал песчаной фракции, включая аксессуарии). Сосредоточенные в них карбонаты, сульфиды, сульфаты, фосфаты и самородные вещества преимущественно имеют диагенетическую природу. Минералообразующая функция грязевого вулканизма реализуется при разгрузке на поверхность минерализованных вод и газовых струй (с преобладанием метана и CO<sub>2</sub>).

4. Гидрогеохимические особенности грязевулканических вод (HCO<sub>3</sub>-Cl/Na – Cl-HCO<sub>3</sub>/Na типов) определяют состав кристаллизующихся солей, среди которых преобладают карбонаты, гидрокарбонаты, хлориды и сульфаты Na, Na-Ca, Na-Mg, Ca и Mg. Карбонаты наследуют свойственный грязевулканическим водам изотопно-тяжелый состав кислорода и углерода, вследствие чего являются индикаторами палеофокусов разгрузки таких вод на поверхность. С ландшафтами грязевого вулканизма связан самостоятельный генетический тип аккумуляций континентальных боратов (бура, тинкалконит, улексит). Их формирование обеспечивают физико-химические и ландшафтно-климатические факторы: рН вод = 8.5-9.5, содержание В > 400 ppm; наличие бессточных котловин и водоупорного слоя глин; высокая степень инсоляции и испарения.

5. Тепловая энергия газовых факелов, сопровождающих извержения грязевых вулканов, преобразует материал осадков в пирогенные породы. Вертикальный прямоточный газовый факел с точкой выхода пламени над поверхностью земли в зоне своей вертикальной проекции обеспечивает прогрев осадков до  $T \leq 400^\circ\text{C}$ . Генерация пирогенных расплавов локальна и реализуется: (i) в связи с заглубленными очагами горения метана ( $T=1200-1400^\circ\text{C}$ ) и (ii) при обжиге фрагментов осадков непосредственно в ядре газового факела ( $T \geq 1400^\circ\text{C}$ ). Продуктами этих процессов являются клинкеры и специфические алюмосиликатные паралавы, состоящие из стекол (до 90 об.%) и ограниченного числа новообразованных минералов: оксидов Si, Fe, Mg, Ti, безводных силикатов Ca, Na, Al, Mg, Fe при резко подчиненном количестве сульфидов, фосфидов и самородных элементов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав и заключения. Общий объем диссертации 472 страницы, включая 179 рисунков и 83 таблицы. Список литературы содержит 517 наименований.

**Благодарности.** Автор искренне благодарит своего учителя д.г.-м.н. Сокол Э.В., рядом с которой был пройден творческий путь длиной в 20 лет. Автор глубоко признателен Козьменко О.А., Хлестову М.В., к.г.-м.н. Хворову П.В., Нигматулиной Е.Н., Филипповой К.А., а также к.т.н. Кармановой Н.С. и к.х.н. Пыряеву А.Н. за содействие в проведении аналитических работ. За помощь в организации экспедиционных работ автор благодарит к.г.-м.н. Головина А.В. и Девятярову А.С. (ИГМ СО РАН), к.г.-м.н. Ершова В.В. (ИМГиГ ДВО РАН), Айдаркожину А.С. (ГИН РАН) и сотрудников ИГиГ НАНА (академика Гулиева И.В., д.г.-м.н.

Алиева А.А., к.г.-м.н. Рашидова Т.М., Гусейнову А.Б.). Отдельную благодарность автор выражает д.г.-м.н. Лаврушину В.Ю., Сереткину Ю.В., Гаськовой О.Л., Бортниковой С.Б., Хохрякову А.Ф., Белогуб Е.В., Томиленко А.А. и Брусницыну А.И. за сотрудничество и консультации.

## **Глава 1. Грязевулканические провинции осадочных бассейнов Кавказской коллизионной зоны, Северного Тянь-Шаня и о. Сахалин: геологические предпосылки возникновения и краткая характеристика объектов**

Необходимые условия для проявления грязевого вулканизма, как правило, возникают в крупных осадочных бассейнах, связанных со структурами аккреционного типа зон субдукции или внутриконтинентальной коллизии [Korff, 2002; Mazzini, Etiope, 2017]. Эти геологические ситуации отличает: (i) накопление мощных (3-4 км) толщ глинистых осадков, обладающих значительным углеводородным потенциалом; (ii) высокая степень тектонической нарушенности разреза, обеспечивающая вертикальную проницаемость водоупорных слоев; (iii) наличие зон аномально высоких пластовых давлений (АВПД).

В качестве объектов исследования выбраны грязевые вулканы четырех провинций – Керченско-Таманской, Сахалинской, Илийской и Каспийской. Общим для них является расположение в зонах высокой геодинамической активности, под влиянием которой происходило или происходит в настоящее время вскрытие углеводородных резервуаров. Они различаются по геодинамической позиции, возрасту, строению и геохимическим особенностям пород осадочного чехла, масштабам флюидопотоков и динамике их разгрузки. Принципиально важно то, что объекты исследования отличаются по соотношению газ/вода/порода в выбросах, которое контролирует сценарии извержений и специфику породных комплексов конкретных грязевулканических построек.

**Керченско-Таманская грязевулканическая провинция** расположена в пределах континентальной коллизионной зоны на северной границе Кавказского орогена в обстановке тектонической компрессии [Korff et al., 2003; Шнюков, 2005; Лаврушин, 2012]. Провинция приурочена к зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба. Проявления грязевого вулканизма приурочены к зоне максимальных мощностей (~ 3000 м) морских глубоководных глинистых олигоцен-нижнемиоценовых отложений майкопской серии, материал которых и составляет основу твердых выбросов. На Керченском п-ове расположено 19 групп грязевых вулканов различной степени активности. Большинство из них перманентно изливают воды, эмануруют газ и выносят на поверхность глинистые массы. Согласно результатам Mg-Li геотермометрии [Kharaka, Mariner, 1989], корни крупных построек располагаются на глубинах 2.5-3.5 км, что соответствует уровню залегания осадков среднего майкопа. Для малых вулканов глубины расположения корней составляют 1.0-1.5 км и отвечают уровню залегания верхнемайкопских осадков [Sokol et al., 2018; 2019a; Лаврушин и др., 2021]. На Таманском п-ове расположено ~40 грязевых вулканов; для них характерен крупный размер и взрывной характер извержений, в ряде случаев сопровождающийся возгоранием газа [Шнюков и др., 2005; Kokh, Sokol, 2023]. Глубины расположения корней большинства этих грязевых вулканов также отвечают уровню залегания майкопских толщ.

Формирование геологической структуры *о. Сахалин* происходило в геодинамических обстановках разновозрастных континентальных окраин Палеоокеана и Пацифики [Гранник, 2006]. Осадочный разрез юга о. Сахалин обладает комплексом факторов, благоприятных для развития грязевого вулканизма: (i) мощная (3-6 км) толща песчано-глинистых морских осадков продуктивной верхнемеловой быковской свиты ( $K_2bk$ ); (ii) компрессионная обстановка с выраженным сжатием; (iii) современная тектоническая активность; (iv) наличие системы глубинных разломов; (v) зоны АВПД [Мельников, Ершов, 2010; Koulakov et al., 2017; Chelnokov et al., 2018]. Оба крупных грязевых вулкана (Пугачевский и Южно-Сахалинский) расположены в зоне 7-бальной сейсмической активности и приурочены к узлам пересечения регионального Тымь-Поронайского взбросо-надвига и мелких нарушений. В их твердых выбросах доминируют верхнемеловые песчано-глинистые породы ( $K_2bk$  и  $K_2kr$ ) при участии углистых песчаников и туфоженных пород третичного возраста. Для Южно-Сахалинского грязевого вулкана характерны газовые эманации, излияния вод и обводненных глинистых масс; сильные извержения редки. Пугачевский грязевый вулкан между редкими взрывными извержениями с высоким газовым фактором, ведет себя как глиняный диапир.

**Илийская грязевулканическая провинция** расположена в восточной части Илийской впадины (Джаркентский прогиб, Казахстан) [Fishman et al., 2013; Grapes et al., 2013; Деев и др., 2014]. Регион обладает комплексом геологических предпосылок, необходимых для возникновения зон АВПД и развития грязевого вулканизма: (1) значительные мощности олигоцен-миоценовых осадков, включающих нефте- и газогенерирующие комплексы; (2) наличие песчано-гравийных коллекторов и глинистых экранов; (3) расположение в зоне сжатия с высокой сейсмической активностью; (5) артезианский гидрогеологический режим. В пределах единственного известного здесь грязевулканического поля Алтын-Эмель сосредоточено более 60 построек. Его уникальность определяет обилие фокусов горения метана (более 25 шлаковых конусов). Сведений об извержениях этих грязевых вулканов за исторический период нет.

Южно-Каспийский нефтегазоносный бассейн, где находится **Каспийская грязевулканическая провинция**, расположен в пределах Альпийско-Гималайского подвижного пояса и охватывает территории Восточного Азербайджана, ЮЗ Туркменистана и акваторию Южного Каспия. Бассейн обладает всеми необходимыми факторами для развития грязевого вулканизма – наличием мощных глинистых толщ, пластовых вод и скоплений углеводородов; тектонических разломов и зон АВПД. Здесь выявлено ~200 наземных и ~180 морских грязевых вулканов. Основу их твердых выбросов составляют глинистые отложения нефтематеринской олигоцен-нижнемиоценовой толщи. Многие постройки имеют гигантские размеры (до 400 м высотой при площади основания 3-4 км<sup>2</sup>). Извержения грязевых вулканов происходят здесь регулярно и часто носят катастрофический взрывной характер; в 30 % случаев они сопровождаются воспламенением газа и появлением гигантских горящих факелов [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Kokh et al., 2017a].

## Глава 2. Объекты и методы исследования

Комплексный методический подход, использованный при изучении грязевых вулканов Керченско-Таманской, Сахалинской, Каспийской и

Илийской провинций, объединял: (1) экспедиционные работы (документация объектов, пробоотбор, полевые гидрогеохимические исследования и газортутная съемка); (2) анализ минерального, химического и изотопного состава всех главных типов продуктов грязевого вулканизма с использованием современных методик; (3) постановку экспериментов по прокаливанию и плавлению образцов пирогенных пород и осадков; (4) математическое моделирование газовых факелов. В качестве объектов сравнения, позволяющих наглядно продемонстрировать особенности минералообразования, сопряженного с современным грязевым вулканизмом, были выбраны: (i) пирогенный ореол, возникший при нефтегазовом пожаре на скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан); (ii) пирогенные породы, генетически связанные с палеофокусами горения газа (формация Хатрурим, Израиль, Иордания); (iii) травертины – продукты кристаллизации из вод холодных углекислых источников (Горный Алтай).

**Экспедиционные работы** были проведены на грязевых вулканах всех 4-х провинций. Созданы систематические коллекции твердых выбросов, пирогенных пород, минерализованных вод и кристаллизующихся из них солей (детали приведены в разделе «Фактический материал»).

Основная часть **аналитических работ** выполнена в «Центре коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и в Южно-Уральском Федеральном Научном Центре Минералогии и Геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс), а также в Геологическом институте РАН (г. Москва), Аналитическом центре ИПТМ РАН (г. Черноголовка), ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР (ФГАОУ ВО НИ Томский политехнический университет, г. Томск), ФГБУН Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск).

Их результаты были сведены во взаимосогласованные базы изотопных, геохимических и минералогических характеристик продуктов выбросов грязевых вулканов. Во всех возможных случаях анализировались сосуществующие твердые, жидкие и газообразные продукты. Для решения минералого-петрологических задач были привлечены методы: количественного рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, Рамановской и ИК-спектроскопии и лазерной дифракции. Изотопно-геохимический блок работ включал сопряженный анализ продуктов грязевого вулканизма. Были определены: макрокомпонентный и микроэлементный состав пород (рентгенофлуоресцентный метод и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП); валовые содержания и химические формы ртути (методы атомной абсорбции, беспламенной атомно-абсорбционной фотометрии, термического анализа с электротермическим атомно-абсорбционным детектированием); солевой состав вод и микроэлементный состав прокачек грязевулканических газов через нейтральную загрузку (методы масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой), изотопный состав кислорода и водорода воды, С в  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и водорастворенных формах  $\text{CO}_2$ , а также изотопный состав С и О карбонатов и S сульфидов из выбросов грязевых вулканов (масс-спектрометрия); макрокомпонентный (газовая хроматография) и микрокомпонентный состав грязевулканических газов, а также газов, законсервированных в порах пирогенных пород (метод беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии, ГХ-МС).

В базы были объединены характеристики макро- и микроэлементного состава пирогенных пород и их протолитов, а также данные о химическом составе минералов. С привлечением результатов *экспериментов* по прокаливанию и плавлению образцов пирогенных пород и осадков были сформулированы граничные условия и построены *теплофизические модели* факелов в программном комплексе SigmaFlow, учитывающие реальные сценарии огненных извержений грязевых вулканов.

**Терминологические замечания.** В данной работе для характеристики различных форм и стадий активности грязевых вулканов, классификации построек и наименования продуктов грязевулканических выбросов использованы общепринятые термины, заимствованные из классических обзоров, посвященных проблематике грязевого вулканизма [Korff et al., 2002; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Mazzini, Etiope, 2017].

Термин *диагенез* используется согласно его трактовке в международной литературе по проблемам осадочной геологии. Под диагенезом глинистых осадков подразумеваются процессы их преобразования, которые начинаются с момента захоронения материала и заканчиваются на рубеже нижнего порога метаморфизма ( $T \sim 300-350^{\circ}\text{C}$ ) [Weaver, 1990; Huggett, 2005; Galán, 2013].

### Глава 3. Специфика грязевулканических вод и газов

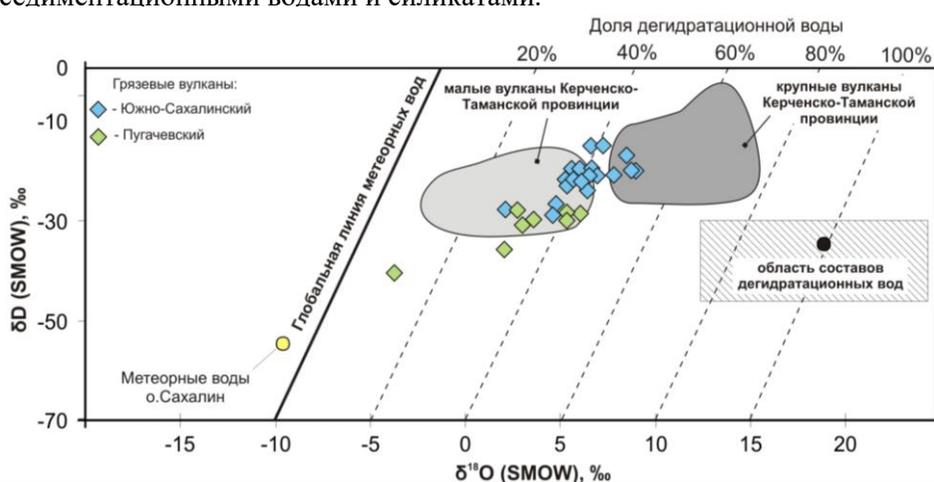
В главе суммированы характеристики вод и газов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин и выявлена их региональная геохимическая специфика. Установлены уникальные характеристики вод и газов грязевых вулканов о. Сахалин, связанных с зоной палеосубдукции, отличающие их от грязевых вулканов Кавказской коллизионной зоны.

**Грязевулканические воды: особенности макро-, микро- и изотопного состава; условия и факторы формирования.** На Керченском полуострове большинство грязевулканических вод характеризуются величинами pH (7-8.7), минерализацией от 4.5 до 69.2 г/л (обычно – 10-18 г/л), присутствием ( $\text{HCO}_3^-$ ) – (2-13 г/л) и Cl-ионов (1.5-7.5 г/л). Главным катионом является  $\text{Na}^+$  ( $\geq 90$  мг-экв %). Воды относятся к  $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$  или  $\text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$  типам и являются производными захороненных морских вод, относительно которых обеднены главными катионами ( $K_{\text{EF}} = [\text{C}]_{\text{грязевулк. вода}}/[\text{C}]_{\text{морская вода}}$ ): Na 0.35-0.6; K 0.03-0.6; Mg 0.01-0.17; Ca 0.02-0.43; Sr 0.09-0.60 и анионами: Cl 0.1-0.5,  $S_{\text{сульфат}}$  0.01-0.13 и Br 0.3-0.8. На фоне вод грязевых вулканов главных провинций мира воды Керченских объектов аномально обогащены бором (от 14 до 1640 мг/л; среднее 470 мг/л;  $K_{\text{B}} = 3.0-354$ ). В сравнении с морской водой, грязевулканические воды отличает также резкое обогащение Li ( $K_{\text{Li}} = 9.6-26.9$ ; 1.5-4.84 мг/л, в упаренных водах до 24.4-35.8 мг/л), Hg ( $K_{\text{Hg}} = 10-100$ ; 75-1240 нг/л) и As ( $K_{\text{As}} = 20-45$ ; до 0.16 мг/л).

Пластовые температуры формирования ( $T_{\text{Mg/Li}}$ ) грязевулканических вод были оценены с использованием Mg-Li геотермометра [Kharaka, Mariner, 1989]. Для крупных построек величины  $T_{\text{Mg/Li}}$  составляют  $104-110^{\circ}\text{C}$ , что отвечает глубинам формирования флюидов  $H_{\text{Mg/Li}} = 2.5-3.5$  км и соответствует уровню залегания осадков среднего майкопа. Для малых построек величины  $T_{\text{Mg/Li}}$  ниже ( $53-59^{\circ}\text{C}$ ), глубины соответствуют интервалу залегания верхнемайкопских осадков ( $H_{\text{Mg/Li}} = 1.6-1.8$  км). С ростом значений  $T_{\text{Mg/Li}}$  в грязевулканических водах снижается минерализация, возрастают величины  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , а также концентрации ( $\text{HCO}_3^-$ ), B и Li [Sokol et al., 2018, 2019a; Лаврушин и др., 2021, 2022].

Грязевулканические воды Керченского п-ова имеют тяжелый изотопный состав:  $\delta^2\text{H} = -44.4 \dots -4.0 \text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -1.0 \dots +14.5 \text{‰ VSMOW}$ . Эти особенности выявляют разбавление морской воды Майкопского бассейна седиментации, захороненной с иловым осадком, изотопно-тяжелыми дегидратационными водами, выделяющимися в ходе диагенеза и трансформации смектита в иллит [ $\delta^{18}\text{O} = +13 \dots +17 \text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H} = -25 \dots -20 \text{‰}$ ]. Согласно диаграмме  $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$  (Рис. 1), вклад изотопно-тяжелой дегидратационной воды в состав грязевулканических вод увеличивается с ростом величины  $\text{H}_{\text{Mg/Li}}$ : 20-40 % – для малых и 45-80 % – для крупных построек [Sokol et al., 2018; 2019a]. Особенностью грязевулканических вод региона является постоянное присутствие изотопно-тяжелой углекислоты ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = +7 \dots +39 \text{‰ VPDB}$ ). Ее генезис связан с процессом анаэробной микробиальной деградации углеводородных залежей, вторичной метаногенерацией и сопряженным с ней образованием изотопно-тяжелого  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = +2 \dots +25 \text{‰ PDB}$ ) [Лаврушин и др., 2022].

Геохимические особенности грязевулканических вод Керченско-Таманской провинции определяют три главных диагенетических процесса, протекающих в майкопской осадочной толще: (1) иллитизация смектитов, сопровождающаяся продукцией пресной воды с характерными метками обогащения  $^{18}\text{O}$  и бором; (2) созревание органического вещества и продукция  $\text{CO}_2$  и  $(\text{HCO}_3^-)$ , богатых  $^{13}\text{C}$ ; (3) катионный обмен между седиментационными водами и силикатами.



**Рис. 1.** Изотопный состав вод, извлекаемых грязевыми вулканами Керченско-Таманской и Сахалинской провинций (о. Сахалин) на диаграмме в координатах  $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$  (модифицированная диаграмма [Chelnokov et al, 2018]). Черная точка – состав дегидратационной воды зоны субдукции [Giggenbach, 1995]. Диапазон составов дегидратационных вод по [Reyes et al., 2010].

Воды грязевых вулканов о. Сахалин относятся к  $\text{Cl}-\text{HCO}_3/\text{Na}$  типу, характеризуются низкой солесностью (15-16 г/л) и содержанием  $(\text{SO}_4)^{2-}$ -иона – 12-26 мг/л,  $\text{pH} = 7.3-8.7$ . Воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана лидируют среди грязевулканических вод мира по среднему содержанию  $\text{Li}$  ( $X_{\text{ср.}} = 6.23 \text{ ppm}$ ;  $K_{\text{Li}} = 27-38$ ). При этом они характеризуются существенным обогащением бором (198-375 мг/л; относительно морской воды  $K_{\text{B}} = 44-55$ ). Специфическими особенностями вод сахалинских

грязевых вулканов является их обогащение ( $n = 29$ ): Ba (6600 мкг/л,  $K_{Ba} = 190-690$ ), As (40 мкг/л,  $K_{As} = 11.6-81.4$ ), Sb (1.8 мкг/л;  $K_{Sb} = 4-16$ ), Zn (32-83 мкг/л;  $K_{Zn}$  до 200), Pb (до 12.0 мкг/л;  $K_{Pb} 2-4$ ), Ge (2.3-4.2 мкг/л) и Hg (до 0.64 мкг/л). В этих водах диапазон величин  $\delta^{18}O$  составляет от +6.4 до +8.8 ‰;  $\delta^2H$  – от –29 до –17 ‰ VSMOW. Средняя величина  $\delta^{18}O = +6.2$  ‰ VSMOW для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана соответствует  $\approx 40$  ‰ доле дегидратационной воды.

Величины  $T_{Mg/Li}$  для Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов отвечают диапазонам: 93-111°C и 102-107°C, соответственно. Эти пространственно разобценные грязевые вулканы изливают воды, сформированные в узком интервале глубин (2-2.5 км) залегания верхнемеловых песчано-глинистых осадков быковской свиты, которые преобладают в выбросах обоих вулканов. Геохимические особенности вод также выявляют вклад в их состав иных пород, расположенных в зоне поражения этой постройки, а именно – обогащенных Ge углей и туфогенных пород с Pb-Sb-Hg минерализацией.

#### **Макрокомпонентный и изотопный состав грязевулканических газов.**

В составе грязевулканических газов Керченско-Таманской провинции доминируют  $CH_4$  и  $CO_2$  (91.2-99.8 ‰ в сумме) [Лаврушин и др., 2022]. На объектах Таманского п-ова в составе газов преобладает метан (его доля превышает 90 ‰ в 33 из 58 проб); доля  $CO_2$  редко превышает 10 ‰. В газах объектов Керченского п-ова концентрация  $CO_2$  в целом выше (более 10 ‰ в половине проб) и в ряде случаев достигает 37-80 ‰ (например, в газах Большого Тархана). В газах, обогащенных  $CO_2$ , количество  $N_2 < 2$  ‰; в метановых струях (90-97 ‰  $CH_4$ ) содержится 0.5-3.9 ‰ азота. Величины  $\delta^{13}C$  в  $CH_4$  газов грязевых вулканов Тамани широко варьируют (–72.5...–30.0 ‰, среднее –48.5 ‰,  $n=46$ ) [Лаврушин и др., 2022]. На объектах Керченского п-ова разброс величин  $\delta^{13}C_{CH_4}$  значительно уже (–58.3...–36.4 ‰,  $X_{cp.} = -43.1$  ‰,  $n=50$ ) и большинство из них попадают в диапазон значений, характерный для термогенного метана (–47...–36 ‰). Величины  $\delta^{13}C_{CO_2}$  в газах грязевых вулканов обоих полуостровов широко варьируют: –22.1...+18.4 ‰ ( $X_{cp.} = +0.2$  ‰,  $n=32$ ) для Тамани и –29.0...+14.4 ‰ ( $X_{cp.} = -4.5$  ‰,  $n=50$ ) для Керчи. Особенностью газов региона является регулярное присутствие изотопно-тяжелого  $CO_2$ :  $\delta^{13}C_{CO_2} = +3.2...+18.4$  ‰ (в половине таманских проб) и  $\delta^{13}C_{CO_2} = +2.9...+14.4$  ‰ (в 1/5 керченских проб). Его генерацию принято связывать с процессом биodeградации тяжелых углеводов при  $T \leq 70^\circ C$  [Milkov, 2011]. В целом величины  $\delta^{13}C$  в  $CO_2$  и  $CH_4$  газов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции близки к таковым в газах близлежащих месторождений углеводов [Якубов и др., 1980], что указывает на их генетическое родство.

Газы Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов контрастны по соотношению главных компонентов: в первом резко преобладает  $CO_2$  (51-73 ‰;  $\delta^{13}C_{CO_2} = -5.2...-2.8$  ‰), а во втором –  $CH_4$  (52-85 ‰). Количество  $N_2$  составляет 1-3 ‰. Метан существенно обогащен  $^{13}C$  в сравнении с  $CH_4$  газов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции:  $\delta^{13}C_{CH_4} = -30.4...-27.6$  ‰ для Южно-Сахалинского и –23.1...–16.8 ‰ для Пугачевского грязевых вулканов. Для сахалинских месторождений природного газа также характерны более высокие значения  $\delta^{13}C$  в составе  $CH_4$  – от –47 до –31 ‰ [Shakirov et al, 2012].

**Микрокомпонентный состав грязевулканических газов.** Впервые был определен набор малых компонентов в газах грязевых вулканов

Керченского п-ова и о. Сахалин. Диагностировано 69 индивидуальных соединений с содержаниями от  $n \cdot 10^{-2}$  до  $n \cdot 10^1$  отн. %. Среди них преобладают органические соединения, главным образом алканы  $C_1-C_{17}$ . Газы крупных построек Керченского п-ова содержат предельно простой набор алканов (вплоть до 1-компонентного –  $CH_4$ ) при отсутствии циклических углеводородов (УВ). В газах малых грязевых вулканов этого региона обнаружены значимые количества алканов  $C_2-C_5$  и следовые – тяжелых алканов. Во всех пробах присутствуют следы спиртов, кетонов и их метилированных производных, что указывает на процессы биodeградации тяжелых УВ. Карбоновые кислоты не обнаружены, что доказывает отсутствие заражения проб почвенными газами. Наряду с атомарным  $N_2$  обнаружены еще 3 соединения азота ( $CH_3N$ ,  $C_7H_5NS$  и  $BH_4N$ ) и следовые количества 5 соединений серы ( $CS_2$ ,  $CSO$ ,  $C_4H_8S$ ,  $C_7H_5NS$  и  $C_7H_{16}S_3$ ). Впервые в газах керченских грязевых вулканов были диагностированы летучие соединения бора –  $BNH_4$ ,  $C_3H_9B_3O_3$ , а также анионы (осколки)  $(B_2H_7)^-$  и  $(B_2O_3)^-$ . Газы Южно-Сахалинского грязевого вулкана отличается более простой состав. Наряду с доминирующими  $CO_2$  (55.3-78.3 %) и метаном (20.0-40.7 %) здесь были обнаружены только примеси легких алканов ( $C_2-C_6$ ;  $n \cdot 10^{-1}$  отн. %), следы их метилированных производных и циклических углеводородов ( $C_4-C_6$ ;  $n \cdot 10^{-2}$  %). Наряду с  $N_2$  ( $\approx 2$  %) диагностирован метанимин ( $CH_3N$ ).

**Холодный газотранспортный перенос микроэлементов  $CO_2$ - и  $CH_4$ -газами грязевых вулканов.** Для оценки масштабов переноса микроэлементов холодными грязевулканическими газами на объектах Керченского п-ва и о. Сахалин по методике [Bortnikova et al., 2019] было выполнено 28 прокачек. Независимо от состава газовых струй, на всех обследованных постройках «сквозными» элементам оказались В, As, Sb и S. В керченских пробах содержания бора составили 3.6-50.6 ppb ( $X_{cp.} = 24$ ), а As – 0.03-7.75 ppb ( $X_{cp.} = 1.66$ ); в прокачках газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана их содержания значительно ниже: В – 0.3-22.1 ppb ( $X_{cp.} = 6.5$  ppb) и As – 0.03-1.24 ppb ( $X_{cp.} = 0.54$  ppb). Концентрации Sb в прокачках газов керченских объектов попадают в узкий диапазон 0.016-0.030 ppb; в сахалинских пробах он значительно шире (0.009-0.094 ppb). Также были выявлены специфичные «элементы-маркеры». Углекислые газы Южно-Сахалинского грязевого вулкана транспортируют Pb (0.10-1.04 ppb), Cr (0.77-9.16 ppb), Sc (0.03-0.17 ppb) и Si (0.3-1.1 ppm). Керченские пробы обогащены Zn (1.2-9.1 ppb), Sr (0.11-1.59 ppb), Cu (0.12-0.98 ppb).

**Ртутные эманиции грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции.** Газортутная съемка (сентябрь 2017 г.) впервые позволила установить, что атмосферный фон на Керченском п-ове ( $3 \text{ нг/м}^3$ ) превышает таковой над Северным Полушарием ( $1.5-1.7 \text{ нг/м}^3$ ). Локальные аномалии  $Hg^0$  в атмосфере (превышение фона на 1-2.5 порядка) выявлены на 4 постройках. На Королевской Сопке неустойчивое «ртутное облако» ( $20-55 \text{ нг/м}^3 \text{ Hg}^0$ ) было обнаружено в устьях балок, где при естественном перемыве глинистых выбросов происходит накопление шлиха, богатого киноварью. В пределах Булганакского очага и Большого Тархана повышенные концентрации  $Hg^0$  ( $40-160 \text{ нг/м}^3 \text{ Hg}^0$ ) были обнаружены в атмосфере над постройками со стабильно высоким газо- и водовыделением. Устойчивая высокоградиентная атмосферная аномалия ( $20-520 \text{ нг/м}^3 \text{ Hg}^0$ ) была закартирована над сводом Солдатско-Слободского

грязевого вулкана. Максимальные концентрации  $\text{Hg}^0$  (200-520  $\text{нг/м}^3$ ) в атмосфере трассируют линейную 80-метровую зону, к которой приурочено большинство активных сальз [Kokh et al., 2021a,b].

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что характеристики флюидов, выносимых к поверхности большинством обследованных грязевых вулканов, преимущественно определяют условия диагенеза питающих их толщ морских глинистых осадков. Локальная геохимическая специфика продуктов грязевого вулканизма обусловлена: (i) геодинамической позицией региона; (ii) особенностям геологического строения конкретной территории; (iii) породными комплексами, вовлеченными в зону поражения определенной постройки и (iv) общей металлогенической специализацией региона.

Установлено, что на каждой из обследованных территорий для всех главных продуктов грязевулканической деятельности (твердых выбросов, вод и газов) характерен свой специфический набор геохимических “меток”. Воды и выбросы грязевых вулканов Керченского п-ова аномально богаты бором, а в пределах крупных построек здесь формируются аккумуляции боратов, кристаллизующихся из грязевулканических вод. В метановых газах таких грязевых вулканов были обнаружены значимые количества  $\text{BNH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_9\text{V}_3\text{O}_3$ , что напрямую доказывает возможность холодного газового транспорта бора в грязевулканических системах. В этом регионе локальные аномалии  $\text{Hg}^0$  обнаружены в атмосфере над грязевулканическими постройками и в твердых выбросах; водам также присущи значимые концентрации Hg. Комплекс изотопно-геохимических данных свидетельствует о том, что в геологической системе наземных грязевых вулканов Кавказской коллизионной зоны сопряженная геохимическая специализация всех продуктов грязевулканической деятельности главным образом сформировалась за счет ресурсов монотонной толщи глубоководных глинистых осадков майкопской серии.

Спецификой состава грязевулканических вод о. Сахалин является их аномальное обогащение Li и повышенные содержания Sb, As, Pb, Zn и Ge. Шлиховые фракции грязевулканических выбросов содержат сульфиды Pb, Sb, Zn и Hg. Установлен газовый перенос Pb и Sb преимущественно углекислыми газами Южно-Сахалинского грязевого вулкана. На о. Сахалин в зону поражения грязевых вулканов наряду с толщами верхнемеловых песчано-алевролитовых осадков оказались вовлечены породные комплексы зоны палеосубдукции – обогащенные Ge угленосные осадки и гидротермально измененные вулканогенно-осадочные толщ с Sb-Pb-Hg оруденением. Взаимодействие грязевулканических флюидов с этим материалом оказалось решающим фактором формирования геохимического профиля продуктов грязевого вулканизма о. Сахалин.

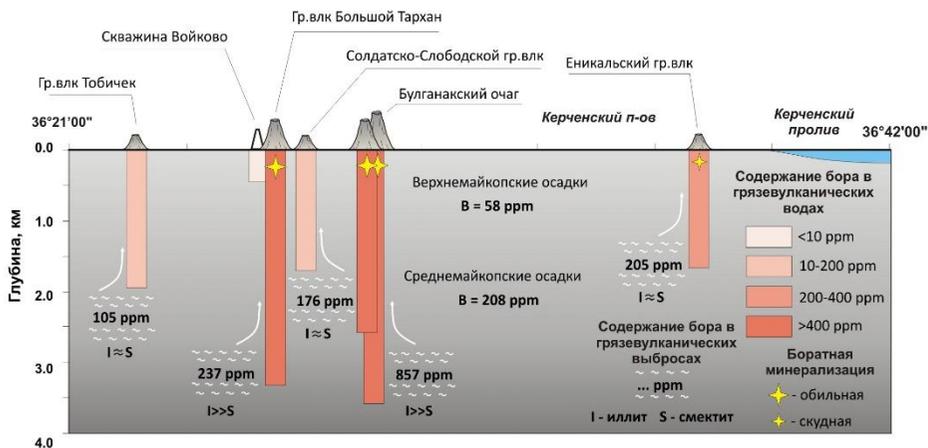
#### **Глава 4. Твердые продукты выбросов грязевых вулканов: минералогический и геохимический аспекты**

Глава посвящена характеристике твердых выбросов грязевых вулканов. Для ключевых объектов Керченско-Таманской провинции [Девятирнова и др., 2018; Sokol et al., 2018, 2019; Kokh et al., 2021a,b] и о. Сахалин [Sokol et al., 2021] была выполнена минералогическая характеристика различных фракций выбросов, определена их геохимическая специфика и на базе этих данных реконструированы уровни мобилизации перемещенного вещества и его источники. На основании комплекса данных (морфология минералов;

изотопный состав S сульфидов, O и C карбонатов; микроэлементный состав сульфидов и карбонатов) впервые было дано обоснованное заключение о природе минералов (силикатов, оксидов, сульфидов, карбонатов, сульфатов), сосредоточенных в шлиховой фракции грязевулканических выбросов. Традиционно многие из них рассматривались как продукты собственно грязевулканического процесса [Шнюков и др., 2005].

**Керченско-Таманская грязевулканическая провинция.** Средние содержания петрогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg и P) в выбросах большинства грязевых вулканов Керченского п-ва близки к таковым в постархейском австралийском глинистом сланце (PAAS). Переменные количества Са карбонатов определяют разброс концентраций CaO (0.64-10.7 мас.%) в выбросах; обеднение K в 0.4-0.6 раз по сравнению с PAAS связано с высокой долей (до 25-30 %) каолинита, а обогащение Na (в 1.3-2.3 раза) – с обилием кислого плагиоклаза. Микроэлементные составы выбросов и майкопских осадков сходны. Относительно PAAS они обогащены В (до 8.5 раз) и Sr (до 4.6 раз) и обеднены Rb, Cs, Ba, Cu, U и Th. Содержания Pb, Sc, Zn, Cr, Ni и V близки к таковым в PAAS.

Выбросы грязевых вулканов Керченского п-ова аномально обогащены бором, концентрация которого растет с глубиной погружения майкопских осадков и степенью их диагенетической зрелости (Рис. 2). Максимально обогащены бором (до ~900-1500 ppm В) выбросы крупных грязевых вулканов, выносящих на поверхность зрелые осадки среднего майкопа (иллита 23-37%, смектита < 10%). В их тонких фракциях ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) доминирует упорядоченный иллит (61-73 мас. %;  $0.36^\circ\Delta$  2 $\Theta$ ); доля каолинита – 13-29%, а разупорядоченного иллит-смектита < 7%. Глинистая фракция (смектит/иллит = 0.1) в среднем содержит 750 ppm бора. Корни крупных построек достигают глубины 3.5 км.

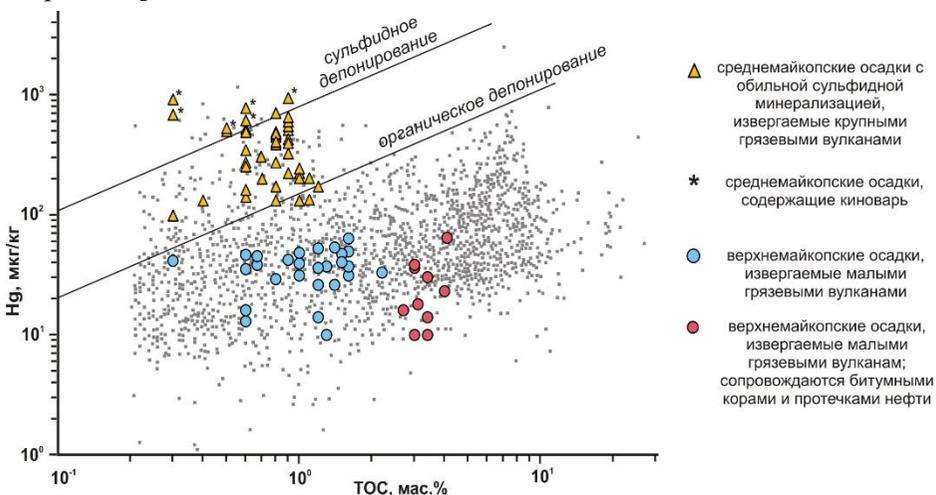


**Рис. 2.** Распределение бора в твердых выбросах и водах больших и малых грязевых вулканов Керченского п-ова в зависимости от глубины расположения их корней.

Малые грязевые вулканы выносят с глубин 1-1.5 км преимущественно смектитовые осадки верхнего майкопа (66-250 ppm В). В их тонкой фракции отношение смектит/иллит возрастает до 1.1-1.6 (доля разупорядоченного иллита-смектита 12-20%), а концентрация бора составляет 244-264 ppm. Выявленная зависимость подтверждает связь

между степенью диагенетической зрелости осадка (выраженную через отношение смектит/иллит) и содержанием в нем бора. Главными причинами резкого обогащения бором выбросов грязевых вулканов Керченского п-ова являются: (1) изначально высокое содержание бора в майкопских (прежде всего, среднемайкопских) осадках и (2) интенсивная иллитизация слагавших их смектитов при диагенезе морских глинистых осадков на глубинах более 2 км [Sokol et al., 2018; 2019a].

На Керченском п-ове специфической чертой выбросов крупных грязевых вулканов также является их аномальное обогащение Hg (98-920 мкг/кг), до 70% которой присутствует в сульфидной форме (киноварь и примесь в FeS<sub>2</sub>) (Рис. 3). Было установлено [Kokh et al., 2021a,b], что в среднемайкопское время концентрация Hg в седиментационной среде превышала максимальную сорбционную емкость органического вещества. Это подтверждают: (i) резко повышенные значения величин Hg ( $X_{ср.}$  до 440 мкг/кг; n=26) и Hg/ТОС (ТОС - валовое содержание органического углерода) (109-3000 мкг/кг/мас. %) в осадках среднего майкопа; (ii) появление в них киновари; (iii) 2-8 кратное обогащение Hg среднемайкопских пиритов относительно верхнемайкопских (2600-4140 мкг/кг и 670-1090 мкг/кг Hg, соответственно). В среднем майкопе сульфиды формировались в глинистом осадке в анаэробных условиях при подавленной сульфат-редукции. Осадки верхнего майкопа отлагались в более окислительной обстановке и значительно беднее Hg (10-63 мкг/кг), преимущественно сорбированной на глинистых частицах, Fe<sup>3+</sup>- (окси)гидроксидах и/или связанной с органическим веществом. Таким образом, в раннем-среднем миоцене накопление Hg в глубоководных глинистых осадках Индоло-Кубанского прогиба в значительной мере контролировалось изменением степени аноксии бассейна седиментации. Наиболее вероятным источником Hg в осадках среднего майкопа представляется олигоцен – раннемиоценовый дацит-андезитовый вулканизм, локально проявленный в это время на Малом Кавказе [Лебедев и др., 2013].



**Рис. 3.** Составы осадков майкопской серии в координатах Hg (мкг/кг) – ТОС (мас.%). Содержание Hg в фанерозойских осадках (серые квадраты) и границы полей сульфидного и органического депонирования Hg даны по Grasby et al. [2019].

Минералы, диагностированные в шлихах, выделенных из грязевулканических выбросов, группируются в 3 ассоциации. Первая из них объединяет устойчивые к истиранию метаморфические минералы с признаками дальнего переноса: рутил > ильменит > кианит/силлиманит > Ti-магнетит > гранат. Обычны также окатанный эпидот, единичные кристаллы циркона и турмалина, зерна шпинелидов, монацита, сфена, апатита. Эта ассоциация терригенных минералов типична для майкопских толщ Северного Причерноморья и указывает на преимущественный снос материала в бассейн седиментации с юга Русской платформы и Украинского кристаллического щита [Popov et al., 2010; Sokol et al., 2018].

Вторая ассоциация объединяет комплекс сульфидов Fe, Zn, Cu, Hg, Ag и сложных Ca-Mg-Fe-Mn карбонатов и характерна для выбросов крупных грязевых вулканов. Морфология карбонатов, их химический (Рис. 4) и изотопный ( $\delta^{13}\text{C} = +2.1 \div +3.7\%$  VPDB и  $\delta^{18}\text{O} = +1.0 \div +1.8\%$  VPDB) составы выявляют их диагенетическую природу и унаследованность от глубоководных майкопских осадков. Преимущественный рост сложных Ca-Mg-Fe(Mn)-карбонатов, при резко подчиненном количестве простых соединений ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$ ) согласуется с моделью образования в ходе раннего диагенеза [Romanek et al., 2009]. Их появление контролировалось (1) наличием в первичном осадке реакционноспособных (главным образом аморфных) Fe и Mn (окси)гидроксидов; (2) составом морской воды с резким преобладанием  $\text{Mg}^{2+}$  над прочими катионами [Millero et al., 2008]; (3) умеренно восстановительной средой в первичном осадке, которая была оптимальна для опережающего восстановления  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$  (в сравнении с подавленным переходом  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ); (4) низкими температурами в придонном слое воды и осадка ( $\sim 8^\circ\text{C}$ ) [Sokol et al., 2018].

Пириты из майкопских осадков, подобно пиритам из иных кайнозойских морских осадков [Large et al., 2014], характеризуются максимумами концентраций Mo, As, Ni, Cu, Se и сопоставимыми содержаниями Sb, Ag, Tl (10-100 ppm). Их индивидуальными особенностями являются низкие содержания Zn и Cd и обогащение Pb, Mn и Re (Рис. 5). При диагенезе осадка происходила перекристаллизация фрамбонидов  $\text{FeS}_2$  в кристаллы пирита и марказита, сопровождавшаяся очисткой от большинства примесей. Ряд микроэлементов (Cu, Ag, Au, Pb) дали затем в осадках самостоятельные фазы:  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}^0$  и Au-Ag-Cu сплавы (Рис. 5). Изотопный состав серы пирита ( $\delta^{34}\text{S} = +4...+8.9\%$  CDT) и его высокая микроэлементная нагрузка указывает на рост минерала в анаэробных условиях при подавленной сульфат-редукции [Sokol et al., 2018]. Таким образом, минералы второй ассоциации сформировались в глинистом осадке застойного среднемайкопского морского бассейна в обстановке умеренной сульфатредукции. Согласно данным Mg-Li термометрии, грязевые вулканы выносят этот материал с глубин 2.5-3 км.

Третья шлиховая ассоциация (с преобладанием  $\text{Fe}^{3+}$ - (окси)гидроксидов) характерна для выбросов малых вулканов, приуроченных к молодым (пост-майкопским) вдавленным синклиналиям, а также для верхнемайкопских, чокрак-караганских и киммерийских осадков. Оценки температур флюидогенерации для вод этих объектов ( $50-90^\circ\text{C}$ ) указывают на вынос материала с глубин не превышающих  $\sim 1.5$  км. Таким образом, в отношении главной – глинистой компоненты (составляющей) грязевулканических выбросов, а также всех охарактеризованных выше минеральных

ассоциаций, грязевые вулканы выступают транспортерами вещества из глубин осадочного разреза на дневную поверхность.

**Сахалинская грязевулканическая провинция.** Два крупнейших грязевых вулкана о. Сахалин – Южно-Сахалинский и Пугачевский, разделенные расстоянием в 240 км, выносят на поверхность материал, однотипный по макрокомпонентному, микроэлементному и минеральному составу. В их выбросах преобладают дезинтегрированные верхнемеловые песчано-глинистые осадки, а также фрагменты углистых песчаников и туфогенных пород третичного возраста. В этом материале смешанной природы суммарное содержание иллита и иллит-сметита достигает ~30 мас. %, каолинита – 2-5 мас.%. Доля песчаной фракции в свежем материале может достигать 60 мас. % (кварц – 29-37 %; плагиоклаз – 18-24 %; калиевый полевой шпат – 5-11 %). Содержания в них большинства петрогенных элементов близки к таковым в песчано-глинистых осадках быковской свиты (*K<sub>2</sub>bk*) – основному источнику вещества выбросов и в целом (за исключением Na) ниже, чем в PAAS. Выветрелые сопочные массы, вследствие вымывания из них глинистой фракции и накопления Fe-Sa карбонатов, обеднены Al и K и обогащены Fe, Ca, Mn. Твердые выбросы и воды грязевых вулканов о-ва Сахалин, помимо ожидаемого обогащения В (229-338 ppm) и Li (84-179 ppm), обладают набором специфических геохимических «меток». Такие элементы, как Zn, Hg, As, Ge, Se и Cu, демонстрируют умеренное накопление в валовых пробах выбросов и резкое – в их шлиховых фракциях. Концентрации Hg (до 1.24 ppm) и Se (до 3.05 ppm) в шлихах превышают соответствующие величины в верхней континентальной коре на 2 порядка, а Zn (до 179 ppm), Sb (до 2.03 ppm), As (до 31.5 ppm) и Ge (до 2.03 ppm) – на порядок. Геохимическую специфику объектов о. Сахалин определяет присутствие в зонах поражения грязевых вулканов гидротермально измененных неогеновых вулканитов (с Sb-Pb-Hg минерализацией) и угленосных осадков (обогащенных Ge). В данном случае транспорт элементов с глубин 2-2.5 км осуществляется как в составе пульпы (посредством механического подъема дезинтегрированного материала), так и путем их выщелачивания из раздробленных пород гетерогенного разреза горячими (Т до 100°C) и минерализованными (HCO<sub>3</sub>-Cl/Na(±Mg) тип) грязевулканическими водами.

В шлиховой фракции выбросов сахалинских грязевых вулканов диагностировано ~30 минералов, которые были отнесены к 4 генетически различным ассоциациям. По отношению к минералам I, II и III ассоциаций грязевые вулканы о. Сахалин, подобно объектам Керченского п-ова, преимущественно действуют как транспортирующий агент.

К первой ассоциации отнесены минералы терригенных источников (слоистые силикаты, материал песчаной фракции, устойчивые акцессории). Их набор и соотношения типичны для меловых осадков Западно-Сахалинского террейна. В выбросах грязевых вулканов из числа минералов сиалической ассоциации меловых песчаников диагностированы слабоокатанные кристаллы циркона, рутила, F-апатита, ильменита и граната. Единичные индивиды клинопироксена и амфибола со слабыми следами износа можно отнести к фемической ассоциации песчаников, унаследованной от островодужной вулканокластики. Двуглавые кристаллы циркона, Cl-F-апатита и рутила без следов износа можно связать с вулканокластическими отложениями. В целом ассоциация этих минералов

преимущественно унаследована от песчано-алевролитовых пород быковской ( $K_2bk$ ) и красноярковской свит ( $K_2kr$ ) и неогеновых вулканитов.

Вторая ассоциация включает минералы диагенетической природы из материнских верхнемеловых осадков (сидерит, анкерит, кальцит, пирит, марказит, барит и глауконит). В тяжелой фракции шлиха абсолютно доминируют Fe-Mg-Ca карбонаты (до 95-97 %). Их образование в ходе диагенеза песчано-глинистых осадков быковской и красноярковской свит подтверждают изотопно-геохимические характеристики: обогащение средними и, в меньшей мере, тяжелыми редкоземельными элементами (РЗЭ) на фоне резкого обеднения легкими РЗЭ, а также величины  $\delta^{13}C$  (-1.3...+0.6 ‰ VPDB), близкие к таковым типичных морских карбонатов. Пириты из выбросов сахалинских грязевых вулканов в целом бедны микроэлементами, однако отличаются аномальным обогащением Tl (до 301 ppm во фрамбоидах). Морфологические и изотопно-геохимические особенности ( $\delta^{34}S = +14.0...+19.6$  ‰ CDT) выявляют диагенетическую природу пирита и позволяют утверждать, что верхнемеловая седиментация глинистых осадков происходила в обстановке умеренной сульфат-редукции.

Третья ассоциация объединяет минералы, генетически связанные с телетермальной минерализацией неогеновых вулканогенно-осадочных толщ региона – галенит, Pb-Sb-(Cu,Bi) сульфосоли (буланжерит  $Pb_5Sb_4S_{11}$ , робинсонит  $Pb_4Sb_6S_{13}$  с примесью Bi до 1.5 мас.%, бурнонит  $PbCuSbS_3$ ), реальгар, аурипигмент, метациннабарит, киноварь и самородные  $Ag^0$ ,  $Pt^0$ , и  $Bi^0$ . Большинство минералов представлены фрагментами зерен, в различной степени окатанными, или образует в них микровключения. Галенит и сульфосоли содержат единый набор примесей – Se, Sb, As, Bi, Ag; метациннабарит обогащен селеном. Большинство названных минералов образует сростки, что выявляет общность их происхождения и единый источник поступления в выбросы сахалинских грязевых вулканов.

Из числа прочих сульфидов выделяется сфалерит, присутствующий в выбросах сахалинских грязевых вулканов в форме тетраэдров без следов износа (Рис. 6). Минерал постоянно и аномально обогащен Ge (~3000 ppm) и эпизодически – Hg (от сотен ppm до 27 мас.%). Морфология сфалерита, отсутствие сростков с иными сульфидами и наличие Ge «метки» сообща указывают на его образование в отрыве как от диагенетического пирита, так и от Pb-Sb-Hg-(Bi, Cu, Se) сульфидов гидротермальной природы. В зоне поражения сахалинских грязевых вулканов горячие минерализованные растворы выщелачивали Zn и Hg из неогеновых вулканогенно-осадочных пород, а Ge из угленосных осадков, обеспечивая тем самым условия для роста сфалеритов с уникальными геохимическими характеристиками при участии грязевулканических вод [Sokol et al., 2021].

Вторым минералом, для которого удалось доказать рост из грязевулканических вод, является арагонит. Минерал образует многочисленные расщепленные кристаллы с включениями глины, обладает изотопно-тяжелым составом кислорода ( $\delta^{18}O = +39.1...+39.5$  ‰ SMOW) и углерода ( $\delta^{13}C = +5.5...+7.0$  ‰ VPDB). Его образованию в приповерхностных условиях способствовало массовое разложение  $HCO_3^-$  с отделением  $CO_2$  ( $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CO_2 \text{ газ} \uparrow + CaCO_3 \text{ тв.} \downarrow + H_2O$ ), а также высокое Mg/Ca отношение (1.8-4.8) и повышенные концентрации Sr (~3700 ppm в среднем) в грязевулканических водах. Эти два минерала были

выделены в самостоятельную IV ассоциацию и квалифицируются как продукты процесса грязевого вулканизма.

## **Глава 5. Продукты кристаллизации из грязевулканических вод: минералого-геохимические особенности и условия образования**

В главе охарактеризованы минералогические и изотопно-геохимические особенности травертинов и континентальных эвапоритов, генетически связанных с грязевулканическими системами.

**Травертины грязевулканической системы Керченского п-ова.** Термин «травертин» объединяет разнообразные карбонатные породы, образующиеся на земной поверхности из углекислых вод. Слагающие их минералы, наследуя изотопно-геохимические характеристики растворов, используются как важный источник информации о палеофлюидах [Pentecost, 2005; Andrews, 2006; Лаврушин, 2012, Kokh et al., 2017b, 2018; Koh и др., 2018; Deev et al., 2022, 2023]. Ранее неизвестный генетический тип травертинов, связанный с грязевыми вулканами, был охарактеризован [Kokh et al., 2015; Koh и др., 2015a] на материале отложений углекислых источников Булганакского очага. Здесь малодебитные источники Большой Тархан и Сопка Обручева, изливающие холодные (18-23°C) воды  $\text{Cl-HCO}_3/\text{Na-Ca}$  и  $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na-Ca}$  типов (pH=7.7-8.0, минерализация 13.2-35.7 г/л), формируют разновозрастные слоистые покровы и тонкие корки травертинов. Их поверхность инкрустируют водорастворимые соли: галит, тинкалконит, трона, тенардит, нортупит и гейлюссит. Вокруг самого крупного источника существует травертиновый купол высотой 0.8 м с диаметром основания 5 м (Рис. 7). Травертины целиком сложены кальцитом, который образует микритовый и спаритовый матрикс, радиально-лучистые агрегаты и псевдоморфозы по биогенным останкам. Кальцит современных травертинов беден примесями (в мас.%): MgO – 0.26-0.59, FeO – до 0.17, SrO – 0.37-0.73, BaO – 0.28-0.98, MnO – до 0.38. Древние травертины, пропитанные  $\text{Fe}^{3+}$ - (окси)гидроксидами, эффективно сорбируют РЗЭ. Вследствие этого они на порядок богаче  $\Sigma\text{РЗЭ}$  (50.5 ppm), чем современные (2.6-4.8 ppm). РAAS-нормализованные спектры распределения  $\text{РЗЭ}+\text{Y}$  кальцитов подобны и характеризуются 1.5-2-кратным обогащением тяжелыми РЗЭ относительно легких. Этот эффект обусловлен преимущественным образованием карбонатных комплексов легкими РЗЭ (Choi et al., 2009).

Воды всех травертиновых источников отличает тяжелый изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O} = +8.5...+14.0$  ‰, VSMOW) и растворенного углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3} = +12.5...+19.8$  ‰ VPDB). Утяжеленным изотопным составом углерода также обладают и основные компоненты свободно выделяющихся газов:  $\text{CO}_2$ , (37.1-49.3 об.%;  $\delta^{13}\text{C} = -1.7...+0.3$  ‰ PDB) и  $\text{CH}_4$  (49.1-61.5 об.%;  $\delta^{13}\text{C} = -39.7...-37.5$  ‰ PDB). Кальцит керченских травертинов наследует высокие величины  $\delta^{18}\text{O}$  (+8.1...+12.9 ‰ VPDB) от грязевулканических вод, в составе которых доля изотопно-тяжелой дегидратационной  $\text{H}_2\text{O}$  достигает 50-70%. Кальцит также отличает и аномально тяжелый изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C} = +8.1...+17.5$  ‰ VPDB), выходящий за пределы интервала значений  $\delta^{13}\text{C}$  (-1...+10 ‰ VPDB), типичного для карбонатов, возникших при участии глубинного  $\text{CO}_2$ . Изотопно-тяжелый  $\text{CO}_2$ , задействованный в травертинообразовании, образуется при анаэробной микробальной дегградации УВ, сопровождающейся вторичной метаногенерацией [Лаврушин и др., 2022].

В ходе подъема гидрокарбонатных вод с глубин 1.5-2.5 км, при снятии давления и разгрузке источников на поверхности, происходит дегазация и осаждение карбонатов, обладающих аномально-тяжелым изотопным составом как углерода, так и кислорода (Рис. 8). Такая изотопно-геохимическая особенность  $\text{CaCO}_3$  уникальна и ранее нигде в мире отмечена не была. Это позволяет распознавать травертины, генетически связанные с процессами диагенеза биопродуктивных глинистых осадков, биодеградации сложного органического вещества, продукции изотопно-тяжелой воды и  $\text{CO}_2$  в зонах АВПД и разгрузки таких флюидов на поверхность через аппараты грязевых вулканов. Находки древних травертинов со сходными характеристиками могут служить маркерами палеоисточников, связанных с исчезнувшими грязевулканическими аппаратами [Kokh et al., 2015; Кох и др., 2015a].

**Боратная минерализация грязевых вулканов Керченского п-ова.** В сухой и жаркий летний период на Керченском п-ове на многих грязевых вулканах, расположенных в бессточных котловинах испарение минерализованных обогащенных бором (до 1640 мг/л; среднее 470 мг/л) вод  $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$  и  $\text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$  типов приводит к массовой кристаллизации солей на испарительном барьере (Табл. 1). В составе высолов доминирует галит, разнообразны карбонаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Na-Ca}$  и  $\text{Na-Mg}$  (в том числе водо- и  $\text{Cl}$ -содержащие): кальцит  $\gg$  трона ( $\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $>$  нортупит ( $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ )  $\gg$  пирсонит ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и гейлюссит ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Сульфаты крайне редки и обычно представлены тенардитом ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Минерализация водных сульфатов  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mg-Na}$  и  $\text{Na-Ca}$  характерна только для грифонов, расположенных на берегу соленого оз. Тобичек – отшнурованного лимана Черного моря.

Находки водных боратов  $\text{Na}$  и/или  $\text{Ca-Na}$  известны на многих грязевых вулканах региона. Однако на четырех объектах (Булганакский очаг, Королевская Сопка, Ени-Кале и Большой Тархан) их количество превышает или сопоставимо с галитом и карбонатами. Улексит, тинкалконит и бура особенно обильны в Булганакской котловине. Их скопления сосредоточены в локальных понижениях рельефа, куда стекают грязевулканические воды, обогащенные бором, а также дождевые и талые воды, смывающие с поверхности покровов возникшие ранее растворимые  $\text{Na}$  бораты. В 1930-е годы здесь производилась добыча боратов, а сама площадь квалифицировалась как месторождение [Попов, 1938].

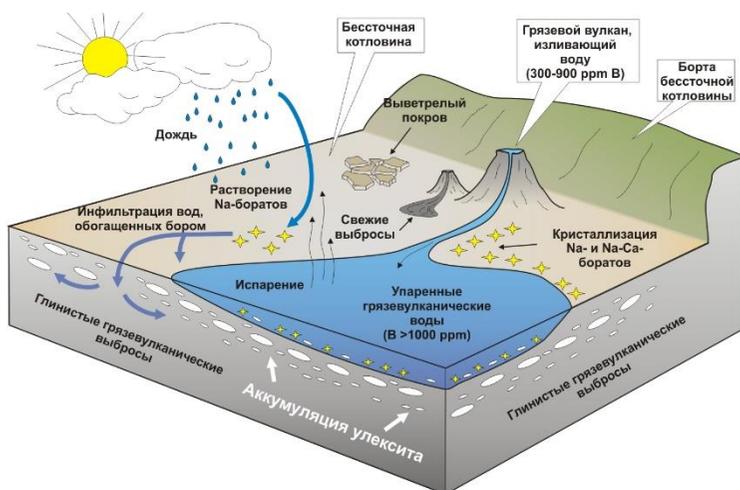
В целом набор  $\text{Na}$  и  $\text{Na-Ca}$  боратов из грязевулканических систем подобен ассоциации боратов из месторождений вулканогенно-осадочного типа [Warren, 2010], но при этом значительно упрощен. Несмотря на то, что грязевулканические воды относятся к  $\text{Na}$  типу ( $\text{HCO}_3\text{-Cl/Na}$  и  $\text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$ ), среди боратов на Керченском п-ове преобладает улексит ( $\text{NaCa}(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Его плотные стяжения (размером от 1-2 мм до 14 см), состоящие из переплетенных игольчатых и волокнистых индивидов, сосредоточены в приповерхностном слое выбросов (на глубине до 50 см) или находятся на поверхности (Рис. 9). Преобладание улексита на Керченском п-ове позволяет объяснить аналогия с современными саларами, где его кристаллизация происходит из рассолов  $\text{Cl/Na}$  типа с содержанием бора 460-630 ppm и  $>30$  ppm  $\text{Ca}$  [Warren, 2010]. Улексит наиболее обилен на Булганакском очаге, где микроэлементный состав грязевулканических вод оптимален для его образования. Большинство построек изливает воды со средним содержанием бора  $\sim 687$  ppm; в 40 %

случаев они содержат более 30 ppm Ca. Испарение таких вод завершается кристаллизацией улексита *in situ*.

На керченских грязевых вулканах минерал-эфемер – бора ( $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) доминирует в свежих корках солей, кристаллизуясь *in situ* при испарении вод, исходно богатых бором (644-656 ppm) и бедных Ca (10-19 ppm). В течение одного сезона бора, претерпевая частичную дегидратацию, трансформируется в тинкалконит ( $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и лишь изредка сохраняется в центре псевдоморфоз по ее крупным кристаллам. Поскольку метастабильный тинкалконит наследует структурный мотив фазы-прекурсора, эта трансформация происходит очень быстро даже вблизи температуры фазового перехода (39.6°C) [Christ et al., 1967]. Так как в жаркий сезон на Керченском п-ове вода в мелких бессточных водоемах на грязевых вулканах прогревается до 40°C, тинкалконит здесь повсеместно преобладает над бурой.

Полевое обследование площадей Булганакского очага (в сентябре 2020 г.), где в 1930-е годы была выработана богатая залежь улексита (~1000 т), показало, что верхние 50-см грязевулканического покрова содержат интенсивную пропитку Na и Ca-Na боратами и многочисленные стяжения улексита (5-6 см в диаметре). Таким образом впервые получены прямые свидетельства того, что целиком отработанные 90 лет назад скопления Ca и Na-Ca боратов, в настоящее время восстанавливаются.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что образование и размещение аккумуляций боратов, генетически связанных с явлением грязевого вулканизма, контролируют те же физико-химические и ландшафтно-климатические факторы, что и в случае месторождений боратов вулканогенно-осадочного типа (Рис. 10). Их основным отличием является необычный источник борных вод, каковым в данном случае является мощная толща зрелых глубоководных глинистых осадков майкопской серии.



**Рис. 10.** Модель формирования аккумуляций боратов, генетически связанных с процессом грязевого вулканизма; Булганакский очаг [Sokol et al., 2019a].

Формирование богатых возобновляемых аккумуляций Na и Na-Ca боратов в Булганакской грязевулканической котловине на Керченском п-ове обусловило сочетание нескольких благоприятных факторов: (1) излияние грязевулканических вод умеренной щелочности и содержанием  $B > 400$  ppm; (2) наличие мелких бессточных котловин; (3) наличие водоупорного слоя глин; (4) жаркий и засушливый климат территории [Sokol et al., 2019].

### ***Сезонная минерализация на грязевых вулканах Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.***

*Илийская провинция.* В пределах поля Алтын-Эмель грязевулканические покровы на дне многочисленных бессточных мелких котловин повсеместно пропитаны солями на глубину до 20 см. В составе высолов абсолютно преобладают соединения Na – доминирует буркеит  $Na_6(SO_4)_2(CO_3)$ , трона  $Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$ , термонатрит  $Na_2(CO_3) \cdot H_2O$  и тенардит  $Na_2(SO_4)$  при резко подчиненном количестве нахколита  $NaHCO_3$  и галита NaCl; находки кальцита и KCl редки (Табл. 1). Высолы обогащены бором (324-384 ppm), что связано с присутствием микроколичеств тинкалконита и/или буры. Поскольку во время проведения полевых работ (сентябрь 2010 г.) излияний грязевулканических вод не происходило, их солевой состав невозможно было определить напрямую. Однако, фазовый состав солей позволяет отнести их к  $HCO_3-SO_4/Na$  типу, наиболее характерному для пустынь. Присутствие в высолах наряду с тронной безводной  $Na(HCO_3)$  – нахколита можно объяснить содовым типом засоления грунтов в зонах разгрузки артезианских вод в условиях пустынного ландшафта [Перельман, 1955; Grapes et al., 2013].

*Каспийская провинция.* Масштабы развития сезонной минерализации на грязевых вулканах Каспийской провинции незначительны, что, очевидно связано с эпизодическими ливневыми дождями. Соли, кристаллизующиеся из грязевулканических вод, были изучены на примере грязевых вулканов Дашгиль и Локбатан (Табл. 1), где они осаждаются вокруг упаренных водоемов. Для этих объектов характерно преобладание сульфатов: доминируют тенардит  $Na_2(SO_4)$ , гипс и галит. Реже встречается эугстерит  $Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  и мирабилит  $Na_2(SO_4) \cdot 10H_2O$ . Состав вод грязевого вулкана Дашгиль, расположенного вблизи побережья Каспийского моря, достаточно необычен ( $Cl-SO_4/Na-Ca-Mg$  тип) и, вероятно, искажен вследствие подтока морской воды. Это объясняет доминирование сульфатов в составе обнаруженных здесь высолов.

*Сахалинская провинция.* Развитию сезонной минерализации на грязевых вулканах о. Сахалин препятствует муссонный климат острова с обильными атмосферными осадками (800-1000 мм в год). На Южно-Сахалинском грязевом вулкане ограниченное количество солей удалось обнаружить в «сухой сезон» (сентябрь 2018 и 2021 гг.) только вокруг грифонов и сальз. В составе высолов преобладает галит, нортупит  $Na_3Mg(CO_3)_2Cl$  и тенардит  $Na_2(SO_4)$ ; кальцит редок. В данном случае источником Mg для образования нортупита являются непосредственно грязевулканические воды, обогащенные Mg ( $HCO_3-Cl/Na-Mg$  тип), а не морские воды или рассолы, как на Керченском п-ове. На старых покровах Южно-Сахалинского грязевого вулкана соли целиком смыты дождями; на Пугачевском кристаллизация солей отмечена не была.

Таким образом, эвапоритовая минерализация обнаружена на всех обследованных территориях развития грязевого вулканизма. Однако

масштабы ее развития существенно разнятся, находясь под контролем ландшафтно-климатических факторов. Несмотря на высокую минерализацию всех изученных грязевулканических вод, садка и накопление значимых количеств солей происходит только в аридном климате в бессточных мелких котловинах с большой площадью испарения.

Всего в составе эвапоритов этого генетического типа диагностировано 25 соединений (преимущественно хлоридов, карбонатов, сульфатов и боратов). Среди солей кислородных кислот преобладают карбонаты и сульфаты, главным образом, водосодержащие. Общие гидрогеохимические особенности грязевулканических вод определяют однообразный катионный состав кристаллизующихся из них солей, среди которых доминируют соединения Na, Na-Ca и Ca. Несмотря на повышенные содержания бора, в целом характерные для грязевулканических вод, образование значительных аккумуляций водосодержащих Na- и Na-Ca боратов происходит только на отдельных объектах Керченского п-ова. Их формирование благоприятствуют аномальное обогащение этих вод бором (> 400 ppm) и ландшафтно-климатические особенности территории.

## **Глава 6. Пирогенные породы, возникшие в тепловом поле горящих углеводородных струй**

Грязевые вулканы поставляют в атмосферу гигантские объемы углеводородных газов [Dimitrov, 2002; Etiopre et al., 2004]. Большую часть времени их истечение происходит в режиме спокойной эманации. Стремительный подъем газов к поверхности приводит к катастрофическим извержениями, до 30 % которых сопровождаются самовоспламенением метановых фонтанов при их выходе в атмосферу. Длительность горения факела обратно пропорциональна его размеру. Гигантские факелы (высотой до 400 м) существуют не более получаса; крупные факелы (50-150 м) – до нескольких часов; мелкие струи (<2 м) способны гореть от нескольких месяцев до сотен лет [Lerche, Bagirov 1999; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Kokh et al., 2016, 2017a; Kokh, Sokol, 2023]. В наземных провинциях грязевого вулканизма тепловая энергия газовых пожаров преобразует осадки в специфические комплексы пирогенных пород. Метаморфизм в этом случае осуществляется в пограничной области, где реализуются как твердофазовые превращения, так и процессы локального плавления. PT-параметры образования таких пород отвечают ларнитовой субфации спуррит-мервинитовой фации (T=900-1250°C). В исключительных случаях температуры достигают 1450-1500°C, что приводит к валовому плавлению протолита и возникновению паралав [Sokol et al., 2010; 2014; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Grapes et al., 2013; Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023].

Объектами изучения стали пирогенные породы четырех объектов, возникшие в ходе «огненных извержений» грязевых вулканов, проходивших по разным сценариям. Газовые факелы различались по размерам, конфигурации, локализации и длительности существования. Полученная минералого-петрологическая и геохимическая информация позволила реконструировать режимы метаморфизма и определить граничные условия для построения серии теплофизических моделей в программном комплексе SigmaFlow. В моделях были учтены: (i) пространственная турбулентная аэродинамика факела, (ii) конвективный и радиационный теплообмен, (iii) горение газа и нефтяных капель, (iv)

теплообмен в слое грунта. Впервые в мировой практике посредством моделирования были получены количественные оценки теплового воздействия на окружающие породы прямоточных факелов с различными характеристиками (Табл.2). Алгоритм создания таких моделей был отработан на примере долгоживущего (13 месяцев) высокодебитного крупного факела аварийной скважины № 37 (месторождение Тенгиз, Казахстан), инициировавшего появление на поверхности земли высокотемпературного термического ореола. Этот факел представляет собой некий предельный случай, не имеющий известных природных аналогов, однако именно для него было достоверно известно максимальное количество параметров, характеризующих как различные моменты аварии, так и сам факел. В диссертационной работе рассмотрены следующие сценарии событий.

1. Крупномасштабное валовое плавление карбонато-силикатных осадков на поверхности в поле стационарного воздействия газового факела (режим длиннопламенного горения,  $T_{\text{макс}} = 1200^{\circ}\text{C}$ ). Аварийная скважина № 37 (месторождение Тенгиз, Казахстан), 1985 г. [Kokh et al., 2016].

2. Обжиг фрагментов пелитовых пород в гигантском газовом факеле в режиме термовдара ( $T_{\text{макс}} > 1400^{\circ}\text{C}$ ). Грязевый вулкан Карабетова Гора (Тамань), извержение 2000 г. [Кох и др., 2015б; Kokh, Sokol, 2023].

3. Плавление пелитового осадка в высокоградиентном тепловом поле, созданном единичной стационарной заглубленной метановой струей ( $T_{\text{макс}} = 1200^{\circ}\text{C}$ ). Грязевый вулкан Шихзарли (Азербайджан), извержение 2011 г. [Кох и др., 2015в; Kokh et al., 2017а].

4. Приповерхностное плавление пелитового субстрата в присутствии флюса (карбонатов и сульфатов Na) в поле термического воздействия системы мелких горящих струй ( $T_{\text{макс}} = 1050^{\circ}\text{C}$ ). Поле Алтын-Эмель (Казахстан) [Grapes et al., 2013].

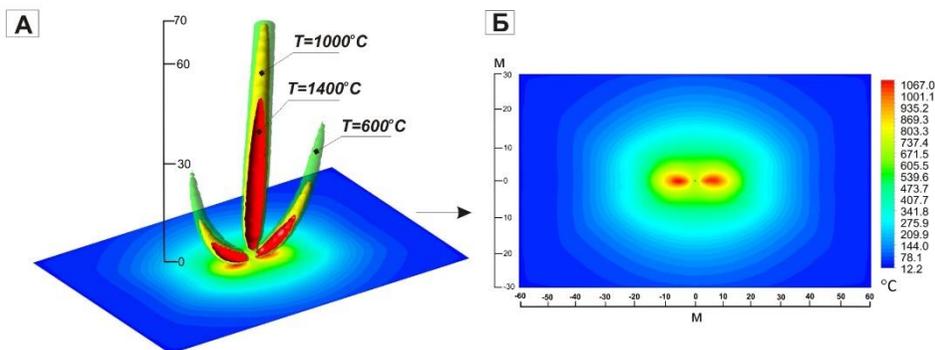
5. Плавление диспергированного пелитового субстрата в присутствии морской воды в гигантском факеле ( $T_{\text{макс}} = 1400^{\circ}\text{C}$ ). Грязевый вулкан Гарасу (Бакинский архипелаг), извержение 1977 г.

На *аварийной скважине № 37 (месторождение Тенгиз, Казахстан)* в июне 1985 г. с глубины более 4 км произошел выброс 200-метрового нефтегазового фонтана и его последующее самовозгорание, длившееся 13 месяцев. В зоне аварии возник крупный зональный ореол плавления и высокотемпературного метаморфизма суглинистых песков и глинистых алевролитов. По меркам природных пирогенных явлений был расплавлен гигантский объем осадков – возникло озеро расплава размером 52×75 м. В ходе ликвидации аварии, комбинированный факел был преобразован в компактный вертикальный (Рис. 11). В результате маловязкий расплав с содержанием CaO 12.75-17.87 мас.% был стремительно закален в монолитные сухие стекла («тенгизиты»), содержащие (в мас.%): 59.38-68.88 SiO<sub>2</sub> и 7.26-9.72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис. 12). Периферию этого «озера» окаймляют пористые продукты частичного плавления осадков («мезолиты»), состоящие из сухого среднего и кислого Al-Ca стекла с неусвоенными фазитовыми зёрнами кварца (реже полевых шпатов) и новообразованными ритами закалочной морфологии. Среди них доминирует диопсид ( $X_{\text{Fe}} = 10-36\%$ ), воластонит ( $\text{Ca}_{0.73-0.94}\text{Al}_{0.00-0.15}\text{Mg}_{0.03-0.05}\text{Fe}_{0.00-0.02}\text{Si}_{0.99-1.01}\text{O}_3$ ) и тридимит (в мас.%: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.83, CaO до 0.58, Na<sub>2</sub>O до 0.29, K<sub>2</sub>O до 0.12). Псевдоволластонит, параволластонит, кристобалит и плагиоклаз (An<sub>50</sub>-

$^{58}\text{Ab}_{32-40}\text{Or}_{5-15}$ ) редки. Сложный примесный состав ряда минералов является следствием их стремительной кристаллизации при закалке расплава.

Эксперименты по прокаливанию тенгизитов и мезолитов не выявили признаков их плавления при  $T_{\text{макс}} = 1100^\circ\text{C}$ . Минимальная температура сосуществования псевдволастонита и воластонитовых твердых растворов с ~6% минала  $(\text{Fe},\text{Mg})\text{SiO}_3$ , найденных в мезолитах, составляет  $1220^\circ\text{C}$  [Seryotkin et al., 2012]. Обнаружение  $\text{Si}^0$  в порах стекол указывает на достижение на стадии газового барботажа расплава  $T_{\text{мин}}=1400^\circ\text{C}$  [Pokorná et al., 2008]. Следовательно, полное плавление дефлюидизированных карбонато-силикатных осадков происходило при  $T \geq 1200^\circ\text{C}$ , а в локальных участках температура превышала  $1400^\circ\text{C}$ .

Были построены 4 математические модели, описывающие тепловое воздействие незаглубленного газового/нефтегазового факела на окружающие породы (Табл. 2): (1) вертикальный газовый факел (100%  $\text{CH}_4$ ); (2) вертикальный нефтегазовый факел (70%  $\text{CH}_4$  + 30% нефти); (3) единичный нефтегазовый факел с боковой ветровой нагрузкой (70%  $\text{CH}_4$  + 30% нефти); (4) нефтегазовый факел с тремя разнонаправленными струями (70%  $\text{CH}_4$  + 30% нефти). Четвертая модель наиболее близка к реальной ситуации на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз, когда в период с 26.06.1985 г. по 05.09.1986 г., возникло озеро силикатного расплава (Рис. 13). Согласно расчетам, факел с такими характеристиками был способен создать локальный ореол частичного плавления осадков и тем самым обеспечить образование мезолитов ( $T$  до  $1100^\circ\text{C}$ ). Моделирование показало, что нефтегазовый факел, с точкой выхода пламени расположенной над землей, был способен обеспечить значимый теплоперенос на поверхность земли только при наличии значительной горизонтальной компоненты. Однако, площади прогрева и в этом случае локальны (диаметр  $\leq 25$  м) и расположены непосредственно под факелом, который не обеспечивал температуру, необходимую для валового плавления метаосадков ( $1200-1400^\circ\text{C}$ ). Вероятнее всего, в реальной ситуации на месторождении Тенгиз дополнительный разогрев пород обеспечило горение разлитых по поверхности земли потоков нефти.



**Рис. 13.** Математическая модель нефтегазового факела с тремя разнонаправленными струями, приближенная к ситуации на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз в период с 26.06.1985 г. по 05.09.1986 г. А – изоповерхности температуры факела. Б – поле температур на поверхности ( $^\circ\text{C}$ ).

Извержение *грязевого вулкана Карabetова Гора (Тамань)* 6 мая 2000 г. сопровождалось появлением гигантского огненного факела высотой 300–400 м, который просуществовал 15 минут. Этот факел не оставил термического ореола на поверхности земли, однако в нем были оплавлены и обожжены глыбы глинистых осадков объемом до 2 м<sup>3</sup>, отброшенные затем от кратерной воронки на расстояние до 30 м. Валовое плавление происходило непосредственно на поверхности глыб и распространялось в глубину не более, чем на 1.5 см. Под тонкой оболочкой плавленных пород находится спеченный материал. По содержаниям большинства петрогенных элементов составы пирогенных пород и протолита близки (в мас.%): SiO<sub>2</sub> (62.6-63.5), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.2-19.2), K<sub>2</sub>O (2.5-2.8) MgO (2.3-2.5), CaO (1.2-2.1). Только концентрации Na<sub>2</sub>O снизились в 2-3 раза (до 1.0-1.5 мас.%) вследствие его улетучивания при экстремальных параметрах.

Пористые паралавы состоят из основного и кислого Al-K стекла (70-80 мас.%) с обильными неусвоенными зернами детритового кварца (6-16 мас.%). Стекла гетерогенны даже в пределах областей размером менее 1 мм<sup>2</sup> (в мас.%): SiO<sub>2</sub> (61.5-75.7), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.1-23.2), FeO (2.3-6.1), K<sub>2</sub>O (2.6-4.9), Na<sub>2</sub>O (0.5-2.5) и MgO (0.3-1.6). Микроиндивиды (5-30 μm) новообразованных фаз (< 20 мас. % в сумме) обладают закалочной морфологией и мозаично распределены в стекле. Среди них доминируют Ti-магнетит (с 4.2-13.3 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и плагиоклаз (от An<sub>45-61</sub>Ab<sub>37-44</sub>Or<sub>2-11</sub> до An<sub>73-90</sub>Ab<sub>10-27</sub>Or<sub>0.5-1</sub>); реже присутствуют кордиерит (X<sub>Fe</sub> = 26-46%), пижонит (X<sub>Fe</sub> = 42-60%), тридимит (с 1.7-3.4 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.2-1.3 мас.% FeO) и ильменит; кристобалит и муллит крайне редки (Рис. 14).

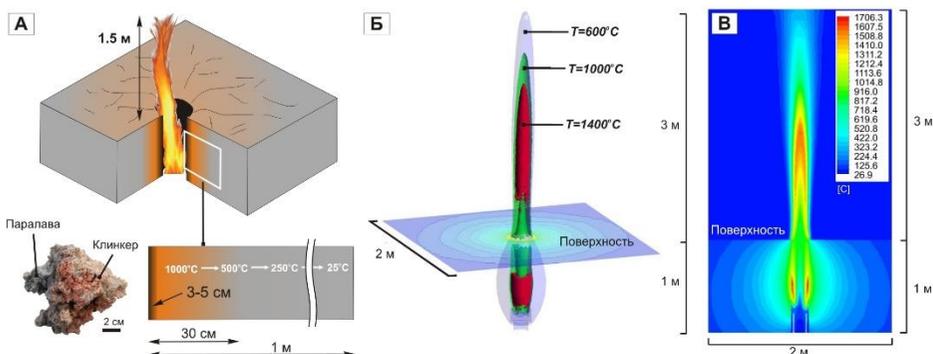
В данном случае термометаморфизм глинистых пород в горящем факеле происходил в условиях, превышающих технологические параметры термоудара (T<sub>макс</sub> = 1100-1200°C, скорость прогрева до 103°K/сек). Математическое моделирование и минералого-петрологические реконструкции показали, что обжиг пород в ядре факела происходил при T ~1400-1540°C на высоте 75-250 м (Рис. 15). Длительность термического воздействия (время нахождения глыбы в газовом факеле от момента его воспламенения до момента падения на землю) не превышала десятков секунд, а охлаждение расплава на поверхности глыб происходило в режиме закалки на воздухе. Ярко выраженная фазовая и текстурная гетерогенность пирогенных пород Карabetовой Горы является закономерным следствием чрезвычайно высоких термических градиентов, малой длительности наиболее высокотемпературных процессов и высокой вязкости сухих силикатных выплавов (log<sub>10</sub> = 2.3-2.0 [η Pa·s]; T=1400°C). При обжиге в горящем факеле каждый микрообъем породы плавился индивидуально, будучи резко перегретым относительно равновесных условий плавления.

Реальные параметры факела, возникшего в ходе «огненного» извержения грязевого вулкана Карabetова Гора, наилучшим образом описывает модель прямоточного вертикального факела с расходом метана 250 кг/с. В этом случае основной тепловой поток на поверхность земли обеспечил радиационный теплоперенос. Согласно расчетам, максимальная плотность радиационного потока на поверхность не превышала 17 кВт/м<sup>2</sup>, а T<sub>макс</sub> на поверхности земли непосредственно под факелом достигала только 280°C (Табл. 2; Рис. 15). Это объясняет отсутствие термического ореола вокруг подводющего канала.

В ходе *огненного извержения грязевого вулкана Шихзарли (13.03.2011г.)* возник высокоградиентный термический ореол. На первом

этапе извержения непосредственно под факелом (высотой 60 м, горевшим полчаса) поверхность покрова была прогрета до  $T \leq 350^\circ\text{C}$ . Подземная высокотемпературная часть ореола, сложенная клинкерами и паралавами, сформировалась на втором этапе извержения, когда дебит газовой струи резко упал и факел оказался частично затянут в подводящий канал. Этот заглобленный факел высотой 1.5 м горел над поверхностью 5 часов.

Реконструкция температурного режима преобразования осадков в зоне теплового воздействия этого факела опирается на фазовый состав пирогенных пород и результаты их экспериментального прокаливания. Валовое плавление обезвоженного пелитового протолита происходило при  $T \geq 1200^\circ\text{C}$  непосредственно на внутренней поверхности подводящего канала и распространялось вглубь покрова не более, чем на 3 см (Рис. 16). Пористые паралавы отличает обилие кислого Al-K стекла (в мас. %: 66.43-70.66  $\text{SiO}_2$ , 13.87-16.19  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.69-6.83  $\text{K}_2\text{O}$ , и 1.42-1.98  $\text{Na}_2\text{O}$ ), в которое погружены новообразованные клинопироксен ( $X_{\text{Fe}} = 31-78\%$ ), энстатит ( $X_{\text{Fe}} = 38-43\%$ ), плагиоклаз ( $\text{An}_{61-96}\text{Ab}_{4-31}\text{Og}_{0.7-8}$ ), тридимит, кристобалит, ильменит и магнетит. Гетерогенность паралав и закалочная морфология пирогенных минералов указывают на их фактически одномоментную нуклеацию, высокие скорости роста и последующую закалку (Рис. 14).



**Рис. 16.** Термический ореол, возникший в ходе огненного извержения грязевого вулкана Шихзарли (13.03.2011г.). А – Схема подземной высокотемпературной части ореола. Серый цвет – глины; оранжевый – клинкеры и прокаленные породы (интенсивность цвета соответствует интенсивности термического воздействия); черный – паралавы. Б, В – математическая модель прямолинейного вертикального заглобленного метанового факела: (Б) изоповерхности температуры факела и (В) поле температуры в центральном вертикальном сечении факела ( $^\circ\text{C}$ ).

По мере удаления от подводящего канала паралавы сменяются клинкерами, температура образования которых достигала  $900-1050^\circ\text{C}$ . Мощность зоны клинкеров не превышает 20 см. Они сложены кислым стеклом с обильными недоплавленными зернами детритовых плагиоклазов и кварца. Новообразованные клинопироксен, основной плагиоклаз и кристобалит (15 мас. % в сумме) образуют мельчайшие кристаллиты. Таким образом, градиент температуры, созданный заглобленной горячей струей, был чрезвычайно высок –  $100^\circ\text{C}/\text{см}$  в зоне плавления и  $30^\circ\text{C}/\text{см}$  в зоне обжига осадка. Клинкеры сменяются слабопрокаленным породами ( $T=330-350^\circ\text{C}$ ), состоящими из дегидратированных и частично аморфизованных

слоистых силикатов, зерен кварца и кальцита. Пелитовые осадки и все возникшие по ним пирогенные продукты имеют сходный макро- и микрокомпонентный состав, что свидетельствует об изохимичности метаморфических преобразований, вызванных шоковым воздействием метанового факела.

Отсутствие восстановленных продуктов: сажи, сульфидов и самородных элементов в порах паралав, а также СО и ацетилену – в захваченном закаленным расплавом газе указывает на полное дожигание метана в факеле грязевого вулкана Шихзарли. Таким образом, на втором этапе извержения состав горючей смеси (метан + воздух) был близок к оптимальному для полного окисления  $\text{CH}_4$  или содержал избыток окислителя. Подток воздуха к горящему факелу происходил по сети трещин, секущих грязевулканический покров. Движение потока газа по узким каналам с неровными стенками создавало турбулентность струи, предотвращало образование застойных зон и обеспечивало образование горючей смеси оптимального состава, которая поддерживала высокотемпературный стационарный очаг подземного горения.

Моделирование показало, что прямоточный газовый факел (60 м высотой;  $T_{\text{макс}}=1600-1400^\circ\text{C}$ ), существовавший на первом этапе извержения вулкана Шихзарли, обеспечил посредством радиационного теплопереноса прогрев осадков в зоне своей вертикальной проекции до  $T < 350^\circ\text{C}$  (Табл. 2). В заглубленном факеле (II этап извержения) существовало два высокотемпературных ядра: (i) на глубине 0.5-0.7 м ниже поверхности земли ( $T > 1400^\circ\text{C}$ ) и (ii) на высоте 1.5-1.7 м над поверхностью земли ( $T > 1700^\circ\text{C}$ ) (Рис. 16). На поверхности факел данной конфигурации прогревал пятно пород диаметром 0.5 м до  $T \leq 300^\circ\text{C}$ . Разогрев пород вокруг подводящего канала происходил за счет как конвективного, так и радиационного теплообмена, благодаря чему на глубине ~1 м слой пород толщиной 5 см прогревался до температуры ~1100°C. Этого достаточно для локального плавления дегидратированного глинистого осадка и образования ограниченных объемов паралав ( $\leq 50 \text{ см}^3$ ). Таким образом, высокоградиентное тепловое поле, созданное заглубленным метановым факелом, обеспечивает необходимые условия для формирования вокруг подводящего канала высокотемпературного термического ореола.

Многочисленные огненные извержения *грязевых вулканов поля Алтын-Эмель (Илийская долина, Казахстан)*, имеющих голоценовый возраст, привели к формированию, как минимум, 26 фокусов пирогенных пород. Обычно глыбы пористых паралав (размером до 25 см) образуют развалы и только на незродированных постройках они формируют кольца, окаймляющие их по периметру (диаметр 1-20 м). Плавление претерпевал тонкий (20-30 см) приповерхностный слой аркозовых песков и глин, пропитанных карбонатами и сульфатами Na. Зона разброса глыб паралав не превышает 15 м, что свидетельствует о преимущественно спокойном сценарии извержений с редкими взрывами газа малой мощности.

От всех изученных на сегодня пирогенных пород паралавы Алтын-Эмеля отличаются аномально высоким содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  (4.45-11.09 мас.%) на фоне умеренного количества  $\text{K}_2\text{O}$  (2.38-3.84 мас.%). Они на 75-90 мас.% состоят из сухих высоконаправленных гетерогенных стекол (мас.%): 52.8-67.9  $\text{SiO}_2$ ; 3.4-13.0  $\text{CaO}$ ; 6.4-15.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5.0-16.5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3.7-6.5  $\text{K}_2\text{O}$ ; 1.7-4.0  $\text{MgO}$ ; 1.4-3.2  $\text{FeO}$ ; 0.5-2.0  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; до 0.64  $\text{SO}_3$ ; до 0.3 Cl (Рис. 12). В стеклах сохранились структуры течения расплава, подчеркнутые эмульсией

пирротиновых глобул, а также структуры ликвации силикатной и фосфатно-силикатной жидкостей. Породообразующие диопсид ( $X_{\text{Fe}} = 1-5\%$ ) и волластонит ( $\text{MgO}$  до 1.45 мас.%;  $\text{FeO}$  до 0.80 мас.%) обладают закалочной морфологией (Рис. 14). Из числа второстепенных фаз диагностированы тридимит, кристобалит, хлорапатит, калиевый полевой шпат и  $\text{KCl}$ . Неусвоенные детритовые зерна рутила, сфена, и плагиоклазов редки. Закрытые поры паралав содержат пирротин,  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ , фосфиды железа и сажу (продукт неполного окисления метана). Находки восстановленных соединений в порах и стеклах, а также преобладание в паралавах  $\text{Fe}^{2+}$  над  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2.3-13.0$ ) указывают на то, что для горящих метановых струй на грязевых вулканах поля Алтын-Эмель был характерен избыток топлива относительно окислителя. Главными восстановителями выступали продукты неполного окисления и термического разложения метана – элементарный углерод и  $\text{CO}$ .

Силикатно-солевые смеси, продуктами плавления которых являются высоконатровые паралавы, сходны по составу с легкоплавким стекольным шихтам. Близкая аналогия с процессом стекловарения, наличие минералов-индикаторов, эксперименты по плавлению и расчеты в программе MELTS позволили реконструировать режим генерации и закалки этих расплавов [Grapes et al, 2013]. Плавление смеси песчано-глинистых осадков и солей осуществлялось при температуре ниже  $1200^\circ\text{C}$ ; длительность прогрева при  $T > 1030^\circ\text{C}$  не превышала 20 ч. Солидификация паралав происходила в интервале  $T=1000-900^\circ\text{C}$ ; вязкость расплавов на момент закалки стекол не превышала  $10^{-4.3}-10^{-1.6}$  Па·с. Специфические («перистые») закалочные структуры силикатов (Рис. 14) указывают на то, что горение метановых струй прекратилось одновременно, вероятнее всего, вследствие резкого падения их дебита при снятии АВПД. Наиболее вероятным источником термических преобразований в данном случае представляются мелкие газовые струи, горевшие в течение нескольких часов над поверхностью грязевых вулканов и ниже нее в сообщающейся системе трещин. Результаты моделирования подтвердили, что система мелких заглубленных метановых струй обеспечивала условия для возникновения на глубине 5-25 см локальных очагов низкотемпературного ( $950-1050^\circ\text{C}$ ) плавления (Табл. 2). Однако температуры, необходимые для плавления более тугоплавких субстратов без флюсующих добавок (карбонатов и сульфатов  $\text{Na}$ ), в данном случае не достигались. Тепловые нагрузки на дневной поверхности не обеспечивали термометаморфизм осадков.

Извержение *островного грязевого вулкана о. Гарасу (Бакинский архипелаг)* 28 марта 1977 г. сопровождалось появлением горящего факела высотой более 500 м, который просуществовал около часа. Во время извержения массово возникали «лапилли» – полые округлые образования (0.1 мм – 2 см), стенки которых состоят из пористого стекла. Они представляют собой продукты плавления распыленного материала обводненной глинистой массы в ядре факела, которые затем были стремительно закалены в морской воде. Алюмосиликатные (45.53-55.92 мас.%  $\text{SiO}_2$  и 14.85-20.95 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) стекла лапиллей регулярно содержат серу (до 1.00 мас.%  $\text{SO}_3$ ) и  $\text{Cl}$  (до 0.17 мас.%) (Рис. 12). В стекле присутствуют недоплавленные зерна кварца и полевых шпатов, а также эмульсия глобул  $\text{FeS}$  (<2 мкм) – продукт ликвации расплава на силикатную и сульфидную жидкости. Новообразованные силикаты обнаружены не были. Характерной особенностью лапиллей является обилие на внутренней

поверхности полостей округлых уплощенных (1 мкм – 500 мкм в диаметре) агрегатов, сложенных дендритными индивидами (Fe,Ni,Co,Cu)S (Рис. 14). Изредка в полостях отмечаются кристаллы ангидрита и сажа.

Лапилли можно рассматривать как природные аналоги алюмосиликатных полых микросфер из зол уноса ТЭЦ, возникающих в результате плавления диспергированного минерального вещества в потоке горячего газа [Сокол и др., 2001]. При образовании лапиллей время нахождения пелитовых частиц в ядре метанового факела ( $T = 1400-1500^{\circ}\text{C}$ ) не превышало несколько секунд, что было достаточно для их валового плавления. Соленая морская вода выполняла в данном случае роль флюса, снизившего температуру плавления пелитового субстрата. Это подтверждают находки Cl- и Br-производных сложных органических соединений, S-содержащих углеводородов и  $\text{CS}_2$  в составе газов, законсервированных в лапиллях, а также примеси Cl и S в стеклах. Появление дендритов FeS и высокая гетерогенность стекол указывает на то, что остывание расплава произошло в режиме шоковой закалки. Следы  $\text{CN}_4$  в составе газов лапиллей и наличие восстановленных соединений (FeS и  $\text{C}^0$ ) в порах свидетельствуют о том, что реакции окисления метана и его гомологов ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) в гигантском факеле не были завершены.

Образование лапиллей в ходе огненного извержения грязевого вулкана на о. Гарасу является одним из самых скоротечных природных пирогенных событий, зафиксированных на сегодня. Его высокотемпературная стадия ( $T$  до  $1500^{\circ}\text{C}$ ) длилась не более нескольких секунд. Лапилли содержат восстановленные соединения, характерные для продуктов экстремального термометаморфизма, сопровождающегося возгонкой вещества. Параметры пирогенного события, завершившегося образованием лапиллей, сближают его с высокоэнергетичными быстрыми геологическими процессами. Их ярким примером являются фульгуриты (длительность –  $10^{-6}$  сек,  $T_{\text{макс}} = 2000\text{K}$ ) [Cicconi et al., 2022; Kokh, Sokol, 2023].

Натурные наблюдения и результаты моделирования факелов показали, что генерация пирогенных расплавов на грязевых вулканах локальна и реализуется только в связи с заглубленными очагами горения метана либо при обжиге фрагментов осадков непосредственно в ядре факела при  $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$ . Как следствие, объемы пирогенных выплавов малы. Для валового плавления осадков необходимо поддержание ультравысоких температур в стационарном очаге горения, как минимум, несколько часов. Необходимыми условиями поддержания стационарных очагов горения являются: (i) сохранение избыточного газового давления в грязевулканическом резервуаре после катастрофической стадии извержения; (ii) турбулентность газовых потоков, которая обеспечивает оптимизацию состава горючей смеси; (iii) наличие трещин, по которым идет подток воздуха и отток продуктов горения; (iv) устойчивость зоны высоких температур. В природе последнее условие достигается только в подземных очагах. При горении в атмосфере резкие колебания дебита струи приводят к срыву факела, разобщению зоны высоких температур и источника топлива и к прекращению горения. Даже долгоживущий вертикальный высокодебитный прямоточный газовый факел с точкой выхода пламени над поверхностью земли не обеспечивает значимый радиационный теплоперенос на дневную поверхность в зоне своей вертикальной проекции. Это исключает образование непосредственно на

поверхности высокотемпературных пирогенных пород в связи с такими факелами [Kokh et al., 2016, 2017a; Kokh, Sokol, 2023].

В заглубленных очагах горения газа наряду с обжигом происходит и плавление метаосадочного субстрата, создаются anomalно высокие термические градиенты (до 100°C/см) и контрастные редокс-условия. При избытке топлива над окислителем в породах появляются сажа (C<sup>0</sup>), Fe<sup>0</sup>, Si<sup>0</sup>, сульфиды и фосфиды Fe. Редкость этих фаз, а также состав газов, законсервированных в порах паралав (данные ГХ-МС анализа), указывают на преобладание режимов полного окисления топлива.

Среди пирогенных пород, возникших в связи с фокусами горения газа, преобладают средние и кислые Al-K разности [Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023], реже встречаются средние кальциевые [Kokh et al., 2016] и крайне редко – кислые высоконатровые [Grapes et al., 2013]. Метаморфизм осадков, вызванный шоковым термическим воздействием метанового факела, приближается к изохимическому. В отличие от магматических эвтектоидных расплавов, в процессах ультравысокотемпературного пирогенеза (T = 1200-1500°C) нередко осуществляется валовое плавление предварительно дефлюидизированных осадков. Все пирогенные породы сухие. Наличие солей в составе протолита резко снижает температуру его плавления (T < 1200°C). В условиях резкого перегрева относительно равновесных условий плавления каждый микрообъем протолита плавится индивидуально, а высокая вязкость сухих силикатных расплавов препятствует гомогенизации составов локальных выплавов. Структуры паралав, возникающих в таких процессах, типичны для продуктов стремительной закалки вязких сухих расплавов. Для них характерны скелетные и футлярные кристаллы новообразованных минералов, обилие неустойчивых зерен кварца и полевых шпатов, микронные размеры кристаллов и гетерогенность стекол.

Алюмосиликатные паралавы и клинкеры, возникающие в связи с газовыми факелами грязевых вулканов, обладают низкой минералогической продуктивностью ( $K = M_{\text{минералов}}/N_{\text{элементов}} < 1.5$ ), что объясняется монотонностью составов их глинистых протолитов, сходными условиями плавления и преимущественным стеклованием сухих кислых расплавов при закалке [Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023]. Основная масса петрогенных и многие примесные элементы в данном случае сосредоточены в стекле и не образуют собственных фаз. Среди новообразованных минералов преобладают кислородсодержащие безводные соединения (2-5-элементные) – оксиды и двойные оксиды Si, Fe, Mg, Ti (~50-60 %), а также силикаты Ca, Na, Al, Mg, Fe (~ 40-50 %). Вклад сульфидов, фосфидов и самородных веществ незначителен (Табл. 3). Эти особенности принципиально отличают метапелитовые пирогенные породы от генетически родственных им метакarbonатных, изученных на материале формации Хатрурим [Sokol et al., 2010; 2014; 2015; 2019b; Seriyotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019]. Эти продукты высокотемпературного (T = 800-1500°C) преобразования карбонато-мергелистых осадков с высокой микроэлементной нагрузкой, напротив, отличает anomalно-высокая минералогическая продуктивность (K = 4.61). Здесь наряду с петрогенными элементами (O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, K и, реже, Na), видообразующими выступают и микроэлементы (F, Cl, P, S, Se, As, Ba, Zn, Cd, Ni, Mn, Mo, U, Pb). Кристаллохимическое фракционирование примесных элементов в пирогенных породах в значительной мере контролирует наличие

подходящих минеральных матриц. В метакarbonатных породах эту роль выполняют твердые растворы, относящиеся к структурным типам перовскита, NaCl, браунмиллерита, апатита и др. При этом значительная часть примесных элементов (Ba, Zn, Cd, Ag, U, Se, Cu, Ni, Mo, Zr) образует самостоятельные минералы (Табл. 3). Этому способствуют высокие скорости твердофазовых превращений в системах CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и низкая вязкость расплавов богатых Са основных расплавов.

## Глава 7. Влияние процесса грязевого вулканизма на сопредельные ландшафты: экогеохимический аспект

### Грязевые вулканы как геологический источник ртути.

Пространственное совмещение зон массовой эмиссии ртути, приуроченных к тектоническим границам плит, и областей развития грязевого вулканизма заставляет рассмотреть грязевые вулканы как самостоятельный геологический источник ртути [Kokh et al., 2021a]. На объектах Керченско-Таманской провинции грязевого вулканизма впервые были получены количественные оценки атмосферной эмиссии ртути; определены валовые концентрации Hg в водах, компонентах твердых выбросов и растениях; определены формы ее нахождения в осадках и растениях и диагностированы фазы-концентраторы (Рис. 17).

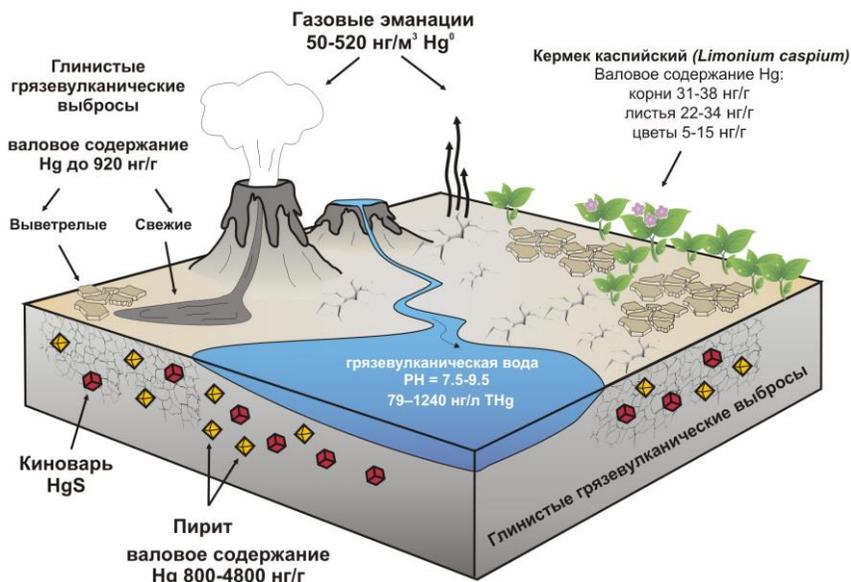
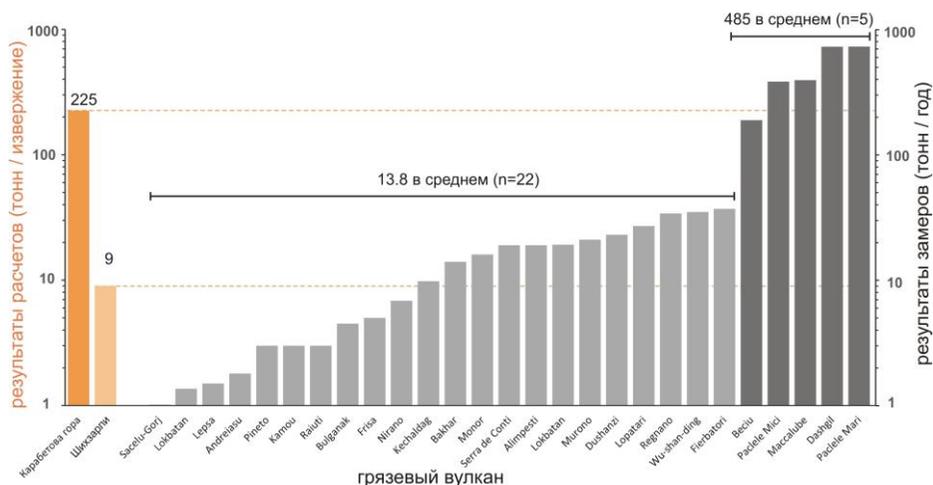


Рис. 17. Сводная схема распределения Hg в главных компонентах грязевулканического ландшафта Керченского полуострова [Kokh et al., 2021a,b].

Установлено, что все ртутные аномалии в обследованных грязевулканических ландшафтах локальны. В твердых выбросах превышение валовых концентраций Hg (120-920 мкг/кг) над фоновыми достигает 3-кратного, однако биоаккумуляция ртути травянистыми растениями не выявлена. Экологически благоприятным фактором в данном случае является то, что в грязевулканических выбросах до 70 % Hg присутствует в сульфидной форме, а ее главные фазы-концентраторы

(киноварь, пирит, марказит и сфалерит) обладают низкими произведениями растворимости. Обнаружены пространственные закономерности в распределении атмосферных ртутных аномалий, а именно их приуроченность к активизированным разломам и наиболее активным грязевым вулканам. Над этими объектами содержание  $Hg^0$  в атмосфере может достигать 250-520  $нг/м^3$   $Hg^0$  (что в 85-170 раз выше фона) и сопоставимо с таковыми на площадях геотермальной и вулканической активности. Концентрации  $Hg$  в водах грязевых вулканов Керченского п-ова (75-1240  $нг/л$ ) также сопоставимы с диапазонами ее содержаний в водах геотермальных систем. Таким образом, полученные данные впервые показали, что грязевые вулканы являются автономным геологическим источником атмосферной ртути, вклад которого в региональный и глобальный атмосферный бюджет  $Hg^0$  должен быть учтен.

**Грязевые вулканы как геологический источник метана.** Начиная с 2002 года, грязевые вулканы рассматриваются как геологические источники метана. Современные оценки вклада метановых эманацій в региональный и глобальный атмосферный бюджет  $CH_4$  основываются на данных мелкомасштабных натуральных измерений, выполненных на постройках, пребывающих в состоянии спокойной эмиссии газов [Dimitrov, 2002; Etiope, Klusman, 2002; Kopf, 2003; Milkov et al., 2003; Etiope, 2004, 2009, 2010]. При этом колоссальный объем газовых выбросов, одновременно выделяющихся при взрывных извержениях, не поддается прямым замерам и поэтому количественно не учитывается. Объем газа, сгоревшего в ходе катастрофических извержений грязевых вулканов Шихзарли [Kokh et al., 2017a] и Карабетова Гора [Kokh, Sokol, 2023], впервые был оценен количественно посредством теплофизического моделирования в программном комплексе SigmaFlow (Табл. 2. Рис. 18).



**Рис. 18.** Рассчитанные объемы метана, сгоревшего в ходе катастрофических извержений грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли [Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023] в сравнении с измеренными *in situ* объемами метана, выделяющегося в режиме спокойной эманації на грязевых вулканах различных регионов мира [Etiope et al., 2004a, 2004b, 2007, 2011, 2019; Herbin et al., 2008; Spulber et al., 2010; Frunzeti et al., 2012; Hong et al., 2013; Zheng et al., 2017; Baci et al., 2018; Sciarra et al., 2019; Mazzini et al., 2021].

Расчеты показали, что разовый выброс метана (9 тонн за 30 минут) в ходе сильного (но, тем не менее, типичного для Каспийской провинции) извержения грязевого вулкана Шихзарли сопоставим с годовой эмиссией метана большинством грязевых вулканов мира. Выброс метана в ходе катастрофического извержения вулкана Карabetова Гора составил 225 тонн (за 15 минут). Лишь для 19 % грязевулканических построек годовые объемы метановой эмиссии имеют тот же порядок величин. Полученные результаты подтвердили мнение Л.И. Димитрова [Dimitrov, 2002] о том, что перманентная эмиссия метана обеспечивает лишь 30 % от общего его количества, поставляемого в атмосферу грязевыми вулканами. Тогда как более 70 % метана поступает в атмосферу в ходе сильных и катастрофических извержений.

### Заключение

Для грязевых вулканов Керченско-Таманской, Сахалинской, Илийской и Каспийской провинций, был получен массив аналитических данных и созданы взаимосогласованные базы изотопных, геохимических и минералогических характеристик сосуществующих грязевулканических продуктов. На этом основании был выполнен анализ минералообразующих процессов в рамках явления грязевого вулканизма, выявлены минералы-индикаторы различных его этапов и охарактеризованы тренды минералогическо-геохимической эволюции вещества газо- и водонасыщенных осадков, перемещенных из глубин осадочного разреза на дневную поверхность.

Было установлено, что общими геохимическими чертами грязевулканических флюидов является их обогащение В (до 1640 мг/л), Li (до 35 мг/л) и изотопно-тяжелой ( $\delta^2\text{H} = -44.4 \dots -4.0 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -1.0 \dots +14.5 \text{ ‰ VSMOW}$ ) дегидратационной водой (20-80 %), выделяющихся в процессе прогрессивной иллитизации смектитов при диагенезе осадков. Характерно также регулярное присутствие обогащенного изотопно-тяжелым углеродом  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = \text{до } +18.0 \text{ ‰ PDB}$ ) в свободно выделяющихся газах, а также растворенного в водах  $\text{HCO}_3^-$  ( $\delta^{13}\text{C} = \text{до } +39.8 \text{ ‰ VPDB}$ ). Их генезис связан с процессом анаэробной микробальной дегградации углеводородных залежей и вторичной метаногенерации.

Было установлено, что на каждой из обследованных территорий для всех главных продуктов грязевулканической деятельности (твердых выбросов, вод и газов) характерен специфический набор геохимических «меток». Локальная геохимическая специфика продуктов грязевого вулканизма, наряду с РТ-режимом созревания/диагенеза осадков, обусловлена: (i) геодинамической позицией региона; (ii) особенностям геологического строения конкретной территории; (iii) породными комплексами, вовлеченными в зону поражения определенной постройки и (iv) общей металлогенической специализацией региона. Было доказано, что в пределах Кавказской коллизионной зоны продукты грязевого вулканизма наряду с В и Li обогащены Hg. Геохимической спецификой продуктов, выносимых на поверхность грязевыми вулканами о. Сахалин, является их аномальное обогащение Li, а также присутствие Sb, As, Pb, Zn и Ge.

В грязевулканических ландшафтах геохимические аномалии формируют элементы, фракционирующие в водную и газовую фазы (В, Li, Hg, As, Na, Cl, Br, С, Са, Mg, Sr). Однако из всего спектра названных элементов только бор образует здесь значительные аккумуляции. Ярким примером геохимических аномалий такого рода являются скопления

континентальных боратов Булганакского грязевулканического очага с возобновляемым ресурсами буры, тинкалкониита и улексита. Их формирование сообще определили – аномальное обогащение вод бором ( $> 400$  мг/л) и ландшафтно-климатические особенности территории.

Полученные данные могут быть использованы для оценки экологических рисков, обусловленных влиянием грязевого вулканизма на сопредельные ландшафты. Впервые было доказано, что грязевые вулканы являются самостоятельным геологическим источником руги – объемы ее эмиссии сопоставимы с таковой на площадях геотермальной и вулканической активности. Был разработан авторский подход к оценке объема метана, поставляемого в атмосферу в ходе катастрофических извержений грязевых вулканов. Согласно этим оценкам, разовый выброс метана в ходе сильного извержения по объему сопоставим с годовой эмиссией большинства построек в спокойной фазе, а в ряде случаев на порядок ее превышает.

Создание баз современных изотопно-геохимических и минералогических данных, характеризующих грязевулканические системы, позволило разработать систему критериев распознавания диагенетических минералов глинистых осадков и фаз, рост которых происходил при участии грязевулканических флюидов. Минеральные образования, генетически связанные с процессом грязевого вулканизма, включают: (i) производные упаренных вод (хлориды, бораты, карбонаты и сульфаты Na, Ca  $\pm$  Mg, в том числе водосодержащие); (ii) ассоциации травертиновых источников (карбонаты Ca  $\pm$  хлориды); (iii) пирогенные породы (оксиды Si, Fe, Mg, Ti; силикаты Ca, Na, Al, Mg, Fe  $\pm$  фосфиды, сульфиды, самородные элементы, заключенные в сухие алюмосиликатные стекла).

Высокой генетической информативностью обладает сульфидная и карбонатная минерализация, сосредоточенная в выбросах грязевых вулканов и/или образующаяся *in situ* в местах разгрузки минерализованных вод. Микроэлементные (Sr, PЗЭ, Y – для карбонатов и редокс-чувствительные элементы – для сульфидов) и изотопные характеристики ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) в сочетании с анализом онтогенеза минеральных агрегатов позволяют реконструировать как генетическую принадлежность минералов, так и источники вещества, задействованные в их образовании. В частности, этот подход позволил выделить новый генетический тип травертинов, связанных с зонами разгрузки изотопно-тяжелой воды и  $\text{CO}_2$  через аппараты грязевых вулканов. Находки древних травертинов с аномально-тяжелым изотопным составом кислорода и углерода карбонатов ( $\delta^{18}\text{O} = +8.1 \dots +12.9$  ‰ VPDB;  $\delta^{13}\text{C} = +8.1 \dots +17.5$  ‰ VPDB) могут служить маркерами палеоисточников грязевулканических вод.

Индикатором палеозон разгрузки грязевулканических газов на поверхность являются пирогенные породы, возникающие в ходе огненных извержений грязевых вулканов. Находки алюмосиликатных плавленых пород (продуктов высокотемпературного преобразования пелитовых выбросов грязевых вулканов) указывают на существование здесь зон массовой эмиссии газообразных углеводородов и горящих метановых струй значительного дебита. Анализ фазового состава пирогенных пород и газов, законсервированных в их порах, эксперименты по плавлению осадков и математическое моделирование позволили детализировать условия образования таких пород, определить режимы сгорания топлива и

реконструировать параметры теплового источника – конфигурацию и дебит некогда существовавших газовых факелов.

### Список опубликованных работ по теме диссертации

#### *Статьи в журналах, рекомендованных ВАК*

1. **Kokh S.N.**, Sokol E.V. Combustion metamorphism in mud volcanic events: a case study of the 6 May 2000 fire eruption of Karabetova Gora mud volcano // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 355.
2. Deev, E.V., **Kokh, S.N.**, Dublyansky, Y., Sokol, E.V., Scholz, D., Rusanov, G.G., Reutsky, V.N. Travertines of the South-Eastern Gorny Altai (Russia): implications for paleoseismology and paleoenvironmental conditions // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 259.
3. Deev, E., Dublyansky, Y., **Kokh, S.**, Scholz, D., Rusanov, G., Sokol, E., Khvorov, P., Reutsky, V., Panin, A. Large Holocene paleoseismic events and synchronized travertine formation: a case study of the Kurai fault zone (Gorny Altai, Russia) // *International Geology Review*. – 2022. – Vol. 65(15). – P. 2426–2446.
4. **Kokh, S.N.**, Sokol, E.V., Gustaytis, M.A., Sokol, I.A., Deviatiiarova, A.S. Onshore mud volcanoes as a geological source of mercury: case study from the Kerch Peninsula, Caucasus continental collision zone // *Science of the Total Environment*. – 2021 a. – Vol. 751. – Art. 141806.
5. **Kokh S.N.**, Sokol E.V., Gustaytis M.A. Mercury anomaly in Oligocene-Miocene Maykop Group sediments (Caucasus continental collision zone): mercury hosts, distribution, and sources // *Minerals*. – 2021 b. – Vol. 11. – Art. 751.
6. Sokol E.V., **Kokh S.N.**, Nekipelova A.V., Abersteiner A., Seryotkin Yu.V., Ershov V.V., Nikitenko O.A., Deviatiiarova A.S. Ge-Hg-rich sphalerite and Pb, Sb, As, Hg, and Ag sulfide assemblages in mud volcanoes of Sakhalin Island, Russia: an insight into possible origin // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 1186.
7. Sokol E.V., **Kokh S.N.**, Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.A. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone // *Chemical Geology*. – 2019 a. – Vol. 525. – P. 58–81.
8. Sokol E.V., **Kokh S.N.**, Sharygin V.V., Danilovsky V.A., Seryotkin Yu.V., Liferovich R., Deviatiiarova A.S., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S. Mineralogical diversity of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrurim Basin: implications for storage and partitioning of elements in oil shale clinkering // *Minerals*. – 2019 b. – Vol. 9. – Art. 465.
9. Rashchenko, S.V., Seryotkin, Y.V., Sokol, E.V., **Kokh, S.N.** Incommensurately modulated crystal structure of flamite - natural analogue of  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2019. – Vol. 75. – P. 1137–1143.
10. **Kox C.H.**, Сокол Э.В., Деев Е.В., Ряполова Ю.М., Русанов Г.Г. Индикаторные характеристики современных и палеотравертинов Горного Алтая // *Доклады Академии Наук*. – 2018. – Т. 483. – № 2. – С. 180–185.
11. Sokol, E., **Kokh, S.**, Kozmenko, O., Novikova, S., Khvorov, P., Nigmatulina, E., Belogub, E., Kirillov, M. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak Field, Northern Black Sea) // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8. – Art. 344.
12. **Kokh S.N.**, Sokol E.V., Dekterev A.A., Kokh K.A., Rashidov T.M., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Khasaeva A., Guseinov A. The 2011 strong fire eruption of

Shikhzarli mud volcano, Azerbaijan: a case study with Implications for methane flux estimation // *Environmental Earth Sciences*. – 2017 a. – Vol. 76. – Art. 701.

13. **Kokh S.N.**, Sokol E.V., Deev E.V., Ryapolova Y.M., Rusanov G.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A. Post-Late Glacial calcareous tufas from the Kurai Fault Zone (Southeastern Gorny Altai, Russia) // *Sedimentary Geology*. – 2017 b. – Vol. 355. – P. 1–19.

14. Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., **Кох С.Н.**, Сокол Э.В., Петров О.Л. Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана // *Литология и полезные ископаемые*. – 2017. – № 5. – С. 409–419.

15. **Kokh S.**, Dekterev A., Sokol E., Potapov S. Numerical simulation of an oil-gas fire: a case study of a technological accident at Tengiz oilfield, Kazakhstan (06.1985–07.1986) // *Energy Exploration and Exploitation*. – 2016. – Vol. 34(1). – P. 77–98.

16. **Kokh S.N.**, Shnyukov Y.F., Sokol E.V., Novikova S.A., Kozmenko O.A., Semenova D.V., Rybak E.N. Heavy carbon travertine related to methane generation: a case study of the Big Tarkhan cold spring, Kerch Peninsula, Crimea // *Sedimentary Geology*. – 2015. – Vol. 325. – P. 26–40.

17. Sokol, E.V., Seryotkin, Y.V., **Kokh, S.N.**, Vapnik, Y., Nigmatulina, E.N., Goryainov, S.V., Belogub, E.V. and Sharygin, V.V. Flamite,  $(Ca,Na,K)_2(Si,P)O_4$ , a new mineral from ultrahigh-temperature combustion metamorphic rocks, Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel // *Mineralogical Magazine*. – 2015. – Vol. 79(3). – P. 583–596.

18. Оленченко В.В., Шнюков Е.Ф., Гаськова О.Л., **Кох С.Н.**, Сокол Э.В., Бортникова С.Б., Ельцов И.Н. Динамика извержения грязевого вулкана на примере сопки Андрусова (Булганакский грязевулканический очаг, Керченский полуостров) // *ДАН*. – 2015. – Т. 464. – №2. – С. 214–219.

19. Sokol E.V., **Kokh S.N.**, Vapnik Ye., Thiéry V., Korzhova S.A. Natural analogues of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev desert, Israel // *American Mineralogist*. – 2014. – Vol. 99. – P. 1471–1487.

20. Деев Е.В., **Кох С.Н.**, Сокол Э.В., Зольников И.Д., Панов В.С. Грязевый вулканизм как показатель позднеплейстоцен-голоценовой активности северо-восточного окончания Чилик-Кеминского разлома (Илийская впадина, Северный Тянь-Шань) // *Доклады РАН*. – 2014. – Т. 459. – №3. – С. 321–326.

21. Grapes R., Sokol E., **Kokh S.**, Fishman I., Kozmenko O. Petrogenesis of unusual Na-rich paralavas during flame eruptions of mud volcanoes, Altyn-Emel National Park, Kazakhstan // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. – 2013. – Vol. 165. – P. 781–803.

22. Seryotkin Yu.V., Sokol E.V., **Kokh S.N.** Natural pseudowollastonite: crystal structure, associated minerals, and geological context // *Lithos*. – 2012. – Vol. 133–135. – P.75–90.

23. Сокол Э.В., Козьменко О.А., **Кох С.Н.**, Вапник Е. Газовые коллекторы района Мертвого моря – реконструкция на базе геохимических характеристик паралав // *Геология и геофизика*. – 2012. – Т. 53. – №8. – С. 975–997.

24. Sokol E., Novikov I., **Zateeva (Kokh) S.**, Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O. Combustion metamorphism in Nabi Musa dome: new implications for a mud volcanic origin of the Mottled Zone, Dead Sea area // *Basin Research*. – 2010. – Vol. 22. – P. 414–438.

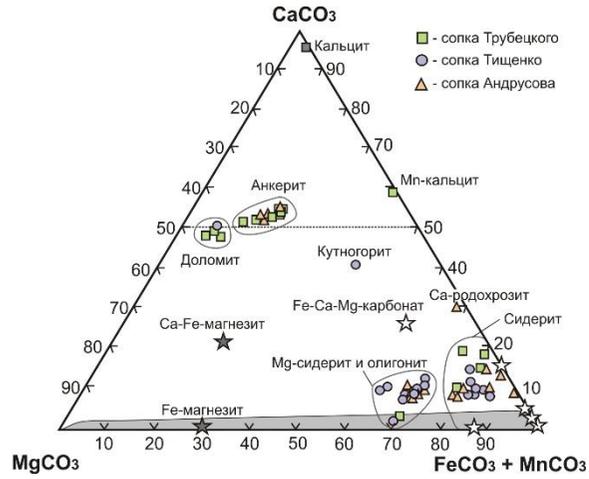
25. Сокол Э.В., Новиков И.С., **Затеева (Кох) С.Н.**, Шарыгин В.В., Вапник Е. Пирометаморфические породы спуррит-мервинитовой фации как индикаторы зон разгрузки залежей углеводородов (на примере формации Хатрурим, Израиль) // *Доклады РАН*. – 2008. – Т. 420. – №1. – С. 104–110.

*Статьи в рецензируемых журналах, не входящих в список ВАК*

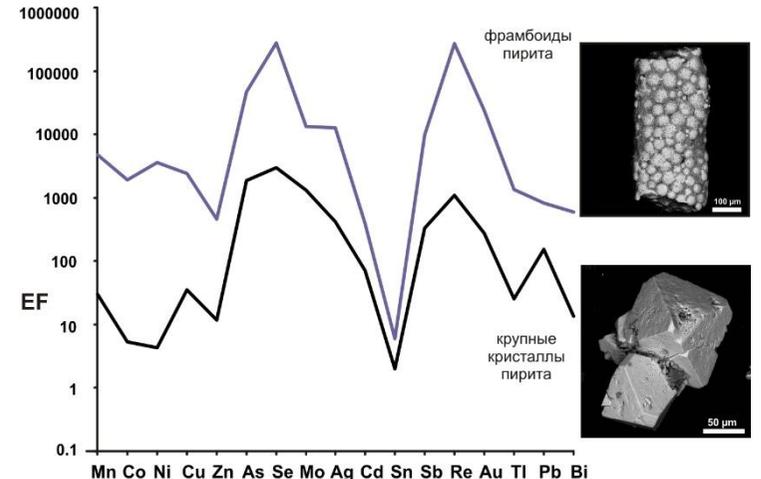
1. Девятярова А.С., Сокол Э.В., Новикова С.А., **Кох С.Н.**, Кириллов М.В., Хворов П.В., Белогуб Е.В., Гусаков И.Н. Шлихо-минералогический анализ выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона // Вопросы Естествознания. – 2018. – Вып. №1 (15). – С. 77–84.
2. **Кох С.Н.**, Новикова С.А., Сокол Э.В., Козьменко О.А., Меленевский В.Н., Маслаков Н.А. Современная минералообразующая система сопки Обручева (Булганакский грязевулканический очаг, Керченский полуостров) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2015 а. – №2. – С. 123–146.
3. **Кох С.Н.**, Дектерев А.А., Сокол Э.В. Теплофизическая модель природного гигантского короткоживущего газового факела: на примере извержения грязевого вулкана Карабетова гора, 2000 г (Тамань) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2015 б. – №1. – С. 58–68.
4. **Кох С.Н.**, Дектерев А.А., Рашидов Т.М., Хасаева А.Б., Гусейнов А.Р. Огненное извержение грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года, Азербайджан: теплофизическая модель газового факела // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 2015 в. – №7/8. – С. 3–8.

*Главы в монографиях*

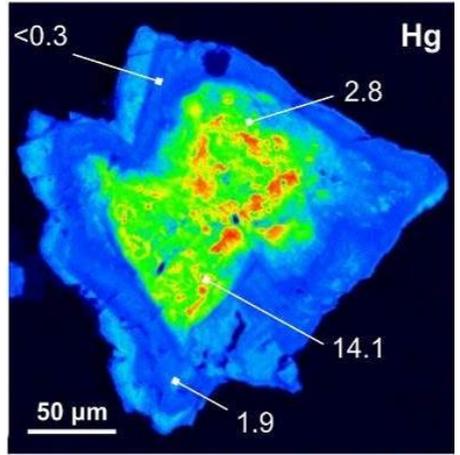
1. Fishman, I. L., Kazakova, Yu. I., Sokol, E. V., Stracher, G. B., **Kokh, S. N.**, Polyansky, O. P., Vapnik, Ye., White, Ye., Bajadilov, K. O. Mud volcanism and gas combustion in the Yli Depression, Southeastern Kazakhstan, Chapter 14 in Coal and peat fires: a global perspective. Volume 2 // Ed. by G.B. Stracher, A. Prakash, and E.V. Sokol. – Amsterdam: Elsevier, 2013. –P. 217-232.



**Рис. 4.** Составы карбонатов из выбросов объектов Булганакского грязевулканического очага (Керченский п-ов) в координатах  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - (\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3)$  [Sokol et al., 2018]. Звездочки – составы карбонатов, синтезированных при 25°C (белые) и при 70° (черные) [Romanek et al., 2009]. Серое поле – составы сидерит-магнезитового твердого раствора, синтезированного при 250°C [Anovitz and Essene, 1987].



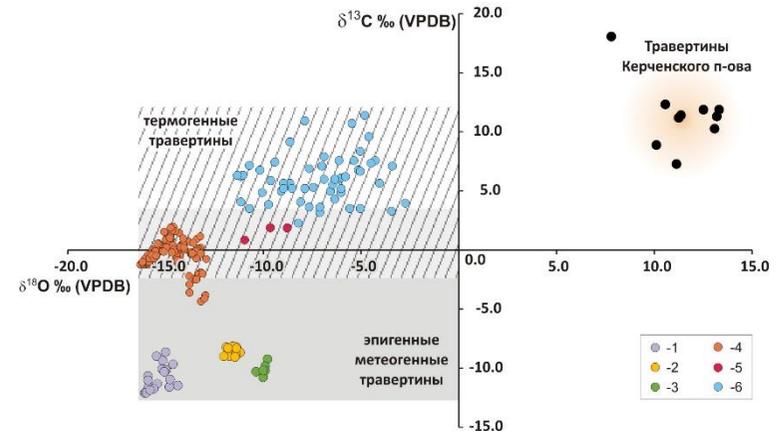
**Рис. 5.** Спектры распределения величин фактора обогащения (EF) микроэлементами пирита из глинистых выбросов Булганакского грязевулканического очага (Керченский п-ов). Данные LA-ICPMS анализа [Sokol et al., 2018]. Изображения в обратно-рассеянных электронах.  $EF_{\text{элемент}} = \frac{[C]_{\text{элемент}}/[C]_{\text{Al}}_{\text{образец}}}{([C]_{\text{элемент}}/[C]_{\text{Al}})_{\text{РААС}}}$  [Little et al., 2015]. Состав постаршейского австралийского глинистого сланца (РААС) по [Тейлор, МакЛеннан, 1988].



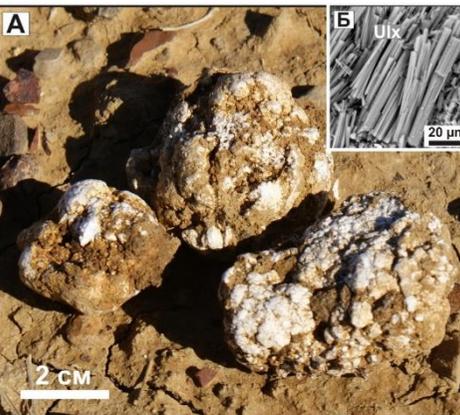
**Рис. 6.** Распределение ртути в сфалерите из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Изображения в характеристическом излучении Hg. Цифрами показано содержание Hg в мас. % [Sokol et al., 2021].



**Рис. 7.** Газярующийся источник на вершине конусовидной травертиновой постройки (Большой Тархан, Керченский п-ов). Слои новообразованных травертинов слагают стенки чаши источника. На поверхности травертиновых покровов кальцит образует псевдоморфозы по растительным фрагментам и перьям птиц [Kokh et al., 2015].



**Рис. 8.** Изотопный состав С и О карбонатов травертиновых источников Керченского п-ова в сравнении с травертинами различного генезиса. 1 – Северо-Восточный Алтай (авторские данные); 2 – Ижорское плато [Никитин и др., 2014]; 3 – Васькин Ключ [Шумилова и др., 2018]; 4 – Юго-Восточный Алтай [Жох и др., 2018; Kokh et al., 2017b; Deev et al., 2022, 2023]. 5 – Южные Курилы (о. Итуруп) (авторские данные). 6 – Большой Кавказ [Лаврушин, 2012]. Поля типичных составов карбонатов эпигенных метеогенных и термогенных травертинов по [Pentecost, 2005]

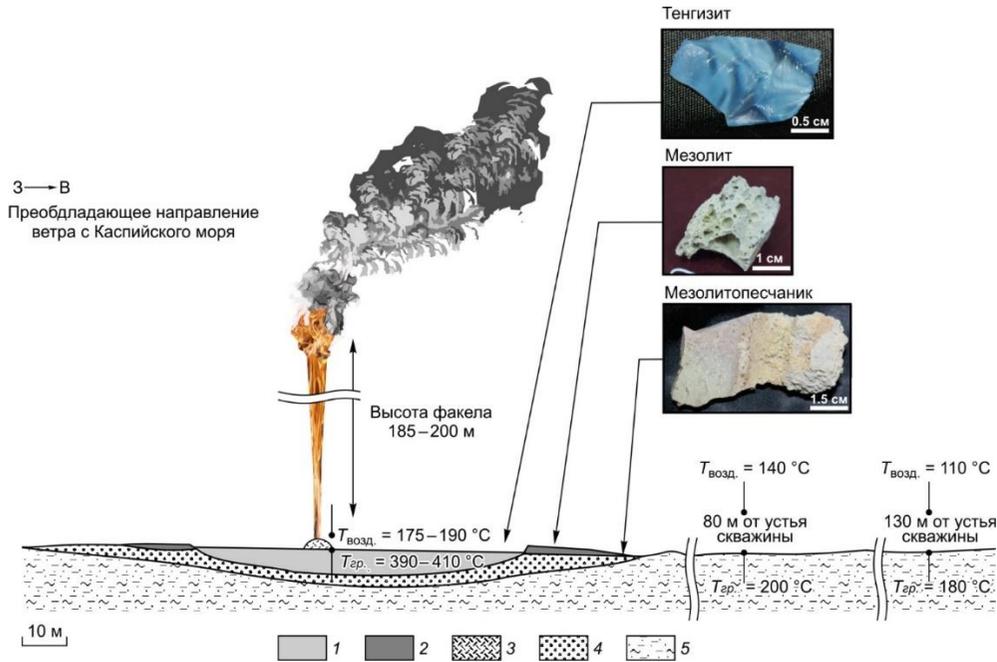


**Рис. 9.** Стяжения улексита, обнаруженные в грязевулканическом покрове (глубина 10 см). Булганакский грязевулканический очаг, Керченский п-ов (А). Игольчатые индивиды улексита, слагающие стяжения. Изображение в обратно-рассеянных электронах (Б). Ulx – улексит ( $\text{NaCa}(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

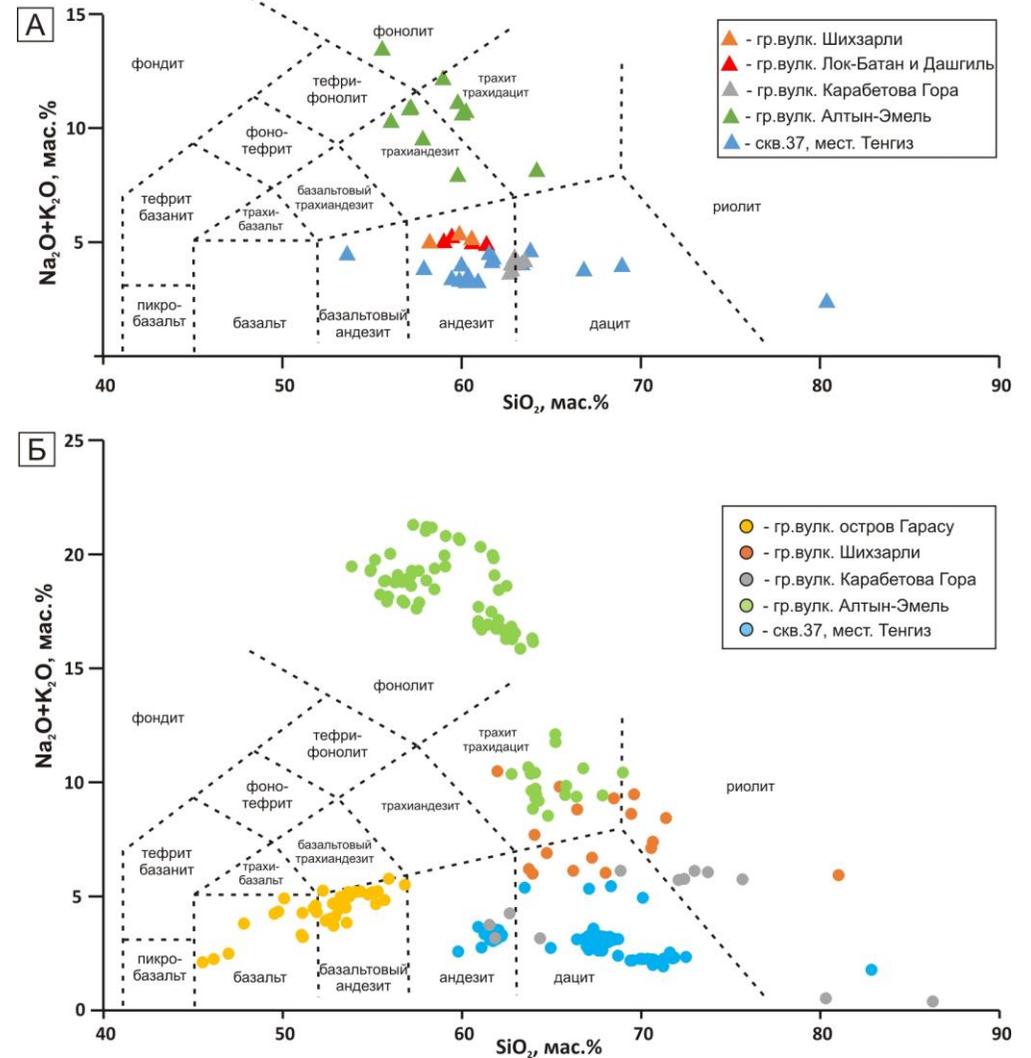
**Таблица 1.** Минеральные ассоциации солей, кристаллизующихся из вод грязевых вулканов и травертиновых источников Керченского полуострова в сравнении с солеными озерами этого же региона, а также объектами Илийской, Сахалинской и Каспийской провинций

		Керченско-Таманская провинция						о. Сахалин	Илийская провинция	Каспийская провинция	
Минерал	Формула	Грязевые вулканы				Травертиновые источники	Соленые озера		Грязевые вулканы	Грязевые вулканы	Грязевые вулканы
		БГО	Королевская сопка	Еникальский	Владиславовский	Большой Тархан; Сопка Обручева	Тобичек	Чокрак	Южно-Сахалинский	Поле Алтын-Эмель	Локбатан; Дашгиль
<i>Хлориды</i>											
Галит	NaCl	■	■	●	●	●	■	■	■	●	●
Сильвин	KCl	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-
<i>Бораты</i>											
Тинкалкони́т	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	■	-	●	○	●	-	-	-	-	-
Бура	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	○	-	●	-	●	-	-	-	○	-
Улексит	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> ·5H <sub>2</sub> O	■	■	-	-	-	-	-	-	-	-
Пробертиг	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Карбонаты</i>											
Кальцит	CaCO <sub>3</sub> , триг.	○	●	○	-	■	-	-	○	-	○
Арагонит	CaCO <sub>3</sub> , ромб.	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-
Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-
Нортупит	Na <sub>3</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	○	-	●	-	●	-	-	●	-	-
Гейлюссит	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	○	-	-	-	●	-	-	-	-	-
Пирссонит	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	○	-	-	-	●	-	-	-	-	-
Термонатрит	Na <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
Трона	Na <sub>3</sub> (HCO <sub>3</sub> )(CO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	●	-	●	-	●	-	-	-	●	-
Нахколит	Na(HCO <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-
<i>Сульфаты</i>											
Гипс	Ca(SO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	○	●	-	○	-	○	○	-	-	●
Эпсомит	Mg(SO <sub>4</sub> )·7H <sub>2</sub> O	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-
Гексагидрит	Mg(SO <sub>4</sub> )·6H <sub>2</sub> O	-	-	-	○	-	●	●	-	-	-
Сандерит	Mg(SO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Блётит	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	○	-	-	-	■	-	-	-	-
Эугстерит	Na <sub>4</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	○	-	-	-	-	-	-	-	○
Тенардит	Na <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	●	-	-	○	-	-	-	●	■	■
Мирабилит	Na <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )·10H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
Бёркеит	Na <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-
Роценит	Fe(SO <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-

Примечания: БГО – Булганакский грязевулканический очаг; относительные количества минеральных фаз: ■ > 20 об. %, ● = 5–20 об. %, ○ < 5 об. %, прочерк = минерал отсутствует. Составлено по данным [Шнюков и др., 2005; Деяк, 2010; Grapers et al., 2013; Кох и др., 2015а; Kokh et al., 2015; Sokol et al., 2019а], а также неопубликованным авторским данным.



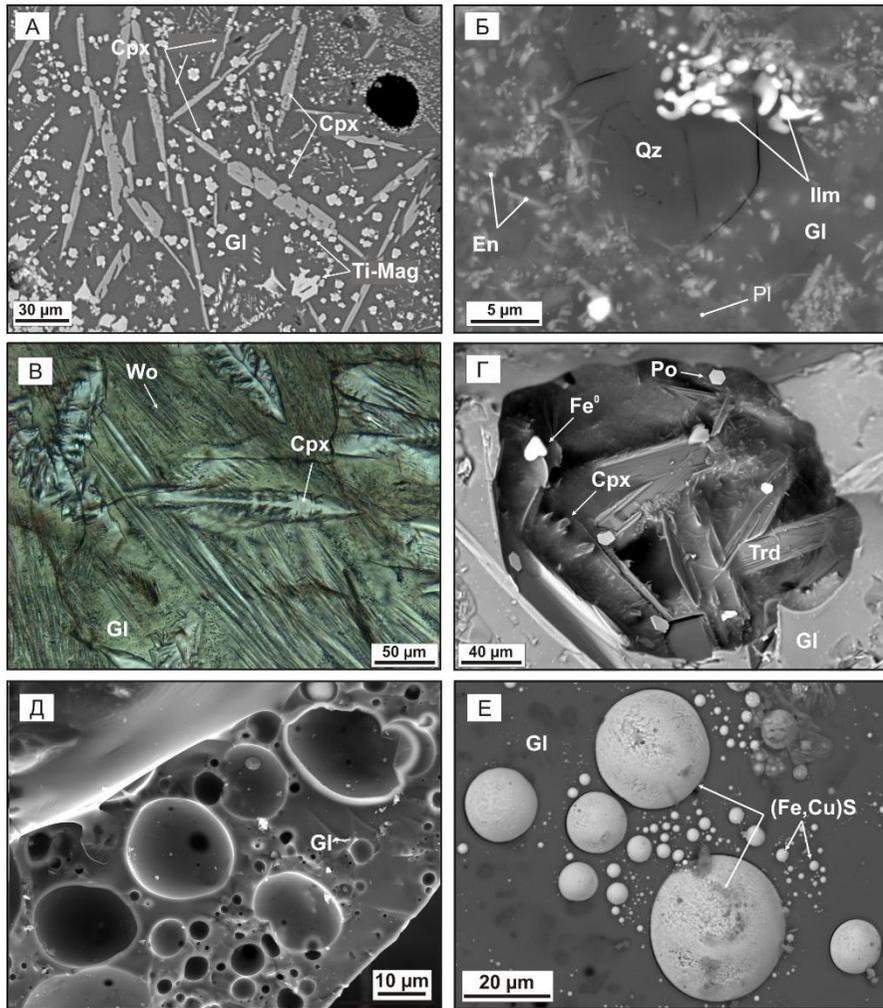
**Рис. 11.** Схема распределения пирогенных пород (продуктов термического преобразования карбонатно-силикатных осадков) и точек замеров температур грунта и воздуха относительно единичного вертикального факела на аварийной скважине №37. Ситуация на период времени с 10.09.85г. по 27.09.86г. [Kokh et al., 2016].  
 1 – тенгзиты (монолитные стекла – продукты валового плавления осадков); 2 – мезолиты (пористые продукты частичного плавления осадков); 3 – обломки тенгзитов; 4 – мезолитопесчаники (продукты прокаливания осадков); 5 – неизменные суглинистые пески и глинистые алевролиты.



**Рис. 12.** TAS диаграмма [La Maitre et al., 2002] с составами пирогенных пород (А) и стекол (Б), возникших в ходе огненных извержений грязевых вулканов Керченско-Таманской, Каспийской и Илийской провинций, а также на аварийной скважине №37 нефтегазового месторождения Тенгиз (Казахстан). Составлено по данным [Grapes et al., 2013, Кох и др., 2015б,в; Kokh et al., 2016, 2017а; Kokh, Sokol, 2023] и неопубликованным авторским данным.

**Таблица 2.** Основные параметры математических моделей газовых и нефтегазовых факелов, построенных для природных и техногенных объектов в программном комплексе SigmaFlow [Кох и др., 2015б,в; Kokh et al., 2016, 2017; Kokh, Sokol, 2023]

Объект	Модель	Топливо (об.%)	Размер факела (высота, м)	Максимальная плотность радиационного потока, кВт/м <sup>2</sup>	T <sub>max</sub> в ядре факела, °С	Максимальная температура прогрева пород, °С	Диаметр термического ореола, м	Объем сгоревшего метана (холодный CH <sub>4</sub> , н.у.)	Объем сгоревшего метана (горячий CH <sub>4</sub> )
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Вертикальный прямооточный факел (вариант 1)	CH <sub>4</sub> – 100	150	31.5 (на поверхность)	1662	505	10 (на поверхности)	–	–
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Вертикальный прямооточный факел (вариант 2)	CH <sub>4</sub> – 70, нефть – 30	150	23.7 (на поверхность)	1669	470	10 (на поверхности)	–	–
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Едиичный факел с боковой ветровой нагрузкой (вариант 3)	CH <sub>4</sub> – 70, нефть – 30	30	28.5 (на поверхность)	1727	451	20 (на поверхности)	–	–
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Комбинированный факел с тремя разнонаправленными струями (вариант 4)	CH <sub>4</sub> – 70, нефть – 30	70	202.0 (на поверхность)	1838	1067	25 x 7 (на поверхности)	–	–
Грязевый вулкан Карабетова Гора (Тамань)	Вертикальный прямооточный факел	CH <sub>4</sub> – 100	300	16.7 (на поверхность)	1544	280	отсутствует (на поверхности)	346500 м <sup>3</sup> (225 т.)	~ 2000000 м <sup>3</sup> (Т газа 1544°С в центре факела)
Грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция)	Вертикальный прямооточный факел	CH <sub>4</sub> – 100	60	17.3 (на поверхность)	1600	343 (на поверхности)	3 (на поверхности)	14000 м <sup>3</sup> (9 т.)	96000 м <sup>3</sup> (Т газа 1600°С в центре факела)
Грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция)	Заглубленный в подводящий канал вертикальный прямооточный факел	CH <sub>4</sub> – 100	1.5 (надземная часть) 1 (подземная часть)	40.0 (на стенки подводящего канала)	1705	625 (на поверхности) 1095 (на стенках подводящего канала)	0.5 (на поверхности) 0.3 (подземная часть, стенки подводящего канала)	72.6 м <sup>3</sup> (45 кг)	308 м <sup>3</sup> (Т газа 1705°С в центре факела)
Грязевулканическое поле Алтын-Эмель (Илийская провинция)	Заглубленная система мелких горящих струй – «пламя с рассекателем»	CH <sub>4</sub> – 100	1 (надземная часть) 0.25 (подземная часть)	37.0 (на стенки подводящего канала)	1600	550 (на поверхности) 1056 (на стенках подводящего канала)	0.05 (на поверхности) 0.1 (подземная часть, стенки подводящих каналов)	–	–



**Рис. 14.** Морфология минералов пирогенных пород, возникших в ходе огненных извержений грязевых вулканов Керченско-Таманской, Каспийской и Илийской провинций.

А – Скелетные и футлярные индивиды титаномагнетита и диопсида в кислом стекле. Алумосиликатные паралавы (грязевый вулкан Карабетова Гора).

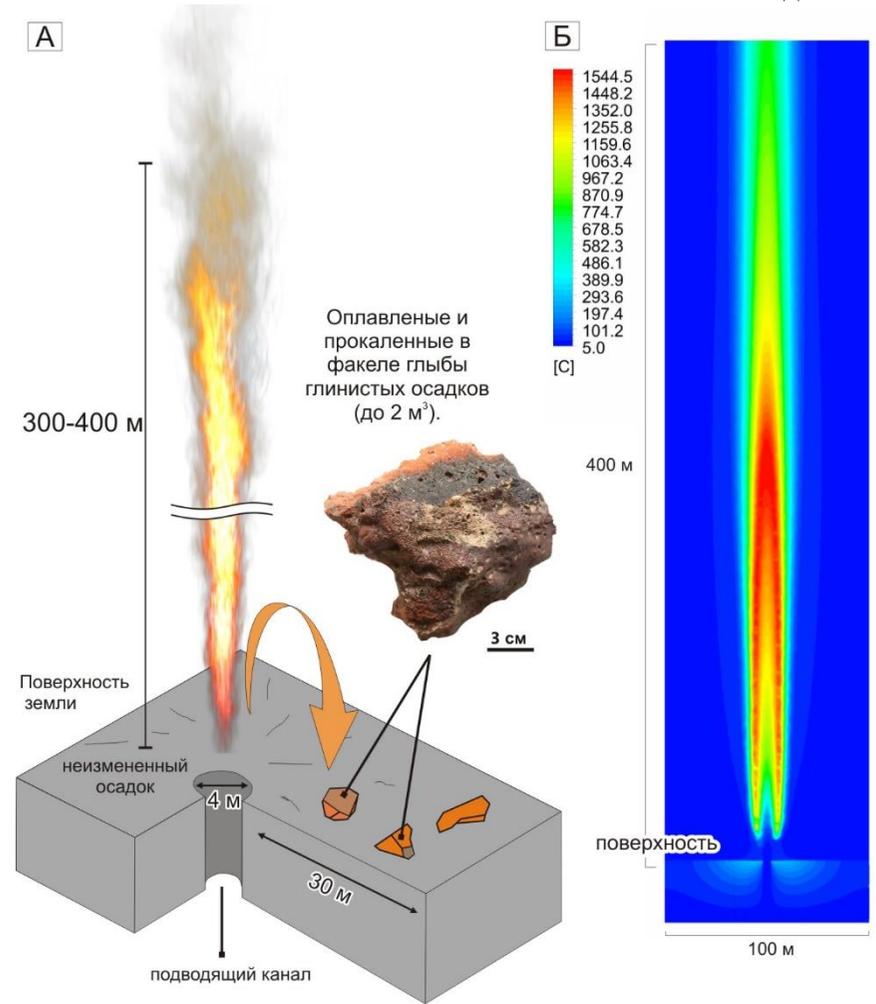
Б – Неусвоенное зерно детритового кварца, эмульсия ильменита и лейсты новообразованных энстатита и плагиоклаза. Алумосиликатные паралавы (грязевый вулкан Шихзарли).

В: Скелетные кристаллы диопсида, лейсты воластонита и черная пирротиновая эмульсия в зеленом высоконапорном стекле. Высоконапорные паралавы (поле Алтын-Эмель).

Г – Пирротин и  $Fe^0$  на подложке из футлярных кристаллов диопсида и пластинчатых индивидов тридимита в порах высоконапорных паралав (поле Алтын-Эмель).

Д, Е – Пористая стеклянная стенка лапилли и агрегаты сульфида Fe на внутренней поверхности крупной полости. Алумосиликатные лапилли (грязевый вулкан о. Гарасу).

А, Б, Г-Е – изображение в обратно-рассеянных электронах, В – фото в проходящем поляризованном свете. Срх = клинопироксен, Еп = энстатит, Гл = стекло, Илм = ильменит, Ро = пирротин, Qz = кварц, Тi-Mag = титаномагнетит, Trd = тридимит, Wo = воластонит.



**Рис. 15.** Огненное извержение 6 мая 2000 года грязевого вулкана Карабетова Гора (Таманский п-ов).

А – Схема расположения, конфигурация и размеры горящего газового факела и пирогенных продуктов, образовавшихся во время его существования. Данные использованы при построении модели в программном комплексе SigmaFlow.

Б – Математическая модель прямолинейного вертикального гигантского (300-400 м) метанового факела. Поле температур в центральном вертикальном сечении факела ( $^{\circ}C$ ). По данным [Kох и др., 2015б; Kокh, Sokol, 2023].

**Таблица 3.** Характеристики пирогенных пород, возникших в связи горением газовых факелов [Sokol et al., 2010; 2014; 2015; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Grapes et al., 2013; Koh et al., 2015b,в; Kokh et al., 2016, 2017a; Rashchenko et al., 2019; Kokh, Sokol, 2023]

Объект, страна	Тип пород, протолит	Морфология тел и локализация теплового источника	Морфология и структурно-текстурные особенности пирогенных пород	Фазовый состав	Состав и количество стекла	Признаки расслоения расплава	Фазы-индикаторы режима	Т	Фазы-индикаторы редокс-условий
Наземный грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция). Нефтегазоносная толща.	Средние сухие Al-K паралавы. Протолит - пелиты	Жилоподобные тела, стенки подводящих каналов. Стационарная мелкая заглубленная горячая струя. Закалка расплава.	Пористые стекловатые микрозернистые паралавы, обилие закалочных форм (скелеты, футляры).	Стекло, энстатит, диопсид, основной плагиоклаз, тридимит, ильменит, магнетит	70-80 мас.%. Кислые сухие Al-K гетерогенные	Не обнаружены	Стекло		Соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ в пирогенных породах
Островной грязевый вулкан о. Гарасу (Бакинский архипелаг). Нефтегазоносная толща.	Основные сухие Al-Ca паралавы. Протолит – пелиты с добавкой морской воды, хлоридов и сульфатов Na и K.	Лапилли – пустотелые стекловатые сферы. Гигантский факел. Закалка расплава.	Пористые, стекловатые, микрозернистые паралавы, обилие закалочных форм (скелеты, футляры).	Стекло, ангидрит	FeS, 95-100 мас.%. Средние-основные сухие Al-Ca гетерогенные	Несмесимость между силикатной и сульфидной жидкостями	Стекло		FeS, сажа $C^0$
Грязевулканическое поле Алтын-Эмель (Казахстан). Зона регионального разлома, малоглубинные аккумуляции воды и метана.	Кислые-средние высоко-Na сухие паралавы. Протолит – смесь песка, глины, карбонатов и Na-солей	Покровы (натечи, «сосульки») мощностью до 30 см на поверхности грязевых вулканов. Мелкие горящие по системе трещин струи. Закалка расплава.	Высокопористые, стекловатые, микрозернистые гетерогенные паралавы со следами течения. Обилие закалочных форм (скелеты, футляры).	Стекло, диопсид, волластонит, тридимит, кристобалит, хлорапатит, КПШ, пирротин, $Fe^0$ , $Si^0$ , фосфиды железа, рутил	70-80 мас.%. Кислые сухие Al-Na	Несмесимость между силикатной и фосфатно-силикатной силикатной сульфидной жидкостями (i) и (ii)	Стекло, $Si^0$		Пирротин, сажа $C^0$ , $Fe^0$ , $Si^0$
Наземный грязевый вулкан Карabetова Гора (Тамань) Нефтегазоносная толща.	Средние-кислые сухие Al-K паралавы. Протолит - пелиты	Оплавленная поверхность глыб, отоженных в гигантском факеле. Закалка расплава.	Пористые стекловатые микрозернистые гетерогенные паралавы. Обилие закалочных форм (скелеты, футляры).	Стекло, кордиерит, пижонит, основной плагиоклаз, тридимит, кристобалит, ильменит, магнетит	70-80 мас.%. Средние-кислые сухие Al-K гетерогенные	Не обнаружены	Стекло		Соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ в пирогенных породах
Аварийная скв. №37 нефтяного мест. Тенгиз (Казахстан). Нефтегазоносная толща.	Средние-кислые сухие Al-Ca паралавы. Протолит - суглинистые пески и глинистые алевролиты	Покров овальной формы (52x75 м) на поверхности вокруг устья скважины. Закалка расплава.	Монолитные стекловатые паралавы. Закалочные формы (скелеты, футляры) в очагах раскристаллизации. Микрозернистость.	Стекло, диопсид, основанной плагиоклаз, волластонит (1T), псевдоволластонит, параволластонит, тридимит, кристобалит, $Si^0$	98-100 мас.%. Средние-кислые сухие Al-Ca гомогенные	Не обнаружены	$\alpha$ - $Ca_3[Si_3O_9]$ , стекло, $Si^0$		$Si^0$
Паралавы бассейна Хатрурим (пустыня Негев). Региональный разлом, нарушенные газовые ловушки.	Ультраосновные высоко-кальциевые сухие паралавы. Мергелисто-карбонатный протолит.	Жилоподобные тела, подземные каналы. Подземные горящие струи. Полная раскристаллизация расплава.	Массивные, полнокристаллические, стекло отсутствует. Разнообразные периодические структуры – «стержневые эвтектики»	Ti-андрадит, геленит, кальсилит, $\alpha$ - и $\beta$ - $Ca_3[Si_3O_9]$ , ранкиннит, F-апатит, $\alpha$ - и $\alpha'$ -(Ca,Na,K) $_2$ [(Si,P)O $_4$ ], Fe-перовскит, Ca-ферриты, Ni-магнетит.	Раскристаллизованные включения в минералах	Не обнаружены	$\alpha$ - $Ca_3[Si_3O_9]$ , ранкиннит, $\alpha$ -Ca,Na,K $_2$ [(Si,P)O $_4$ ] $\alpha'$ -(Ca,Na,K) $_2$ [(Si,P)O $_4$ ]		Ti-андрадит, Ca-ферриты

